

Природно-математички факултет  
Радна заједница заједничких послова

1 Г В А Т

Прије: : 16.5.1991.			
Орг. јед.	Фрсј	Пријави	Вредност
03	263/2		

UNIVERZITET U NOVOM SADU

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

mr Svetlana Lukić

FIZIČKE OSOBINE AMORFNIH  
МАТЕРИЈАЛА У СИСТЕМУ  
Cu - As - Se - J

(докторска дисертација)

NOVI SAD, 1991. године

Ovim putem želim da se zahvalim

Dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na svesrnoj pomoći oko izbora problema, savladjivanju metodičke i interpretacije rezultata.

Dr Slobodanu Cariću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji mi je kao rukovodilac Laboratorije za eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja omogućio da se intenzivno bavim problematikom iz koje je rezultirao i ovaj rad. Posebno mu se zahvaljujem na savesnom pregledu rukopisa kao i na korisnim sugestijama koje su iz takvog pristupa proizile.

Д-р физ-мат. наук В. В. Химинецу, шефу Катедре за микроелектронику Универзитета у Ужгороду (СССР), на омогућавању низа боравка у њиховој специјализованој Лабораторији, изузетно корисним sugestijama vezanim za izbor sistema i metodičke.

Канд. физ-мат. наук И. И. Туряници, шефу Laboratorije za mikroelektroniku Univerziteta u Užhorodu (СССР) na pomoći oko реализације низа осетљивих eksperimenata i saradnji na interpretaciji rezultata vezanih za karakteristike tankih filmova.

Д-р физ-хим. наук З. У. Борисовой sa Univerziteta u Lenjingradu na izuzetno корисној помоći oko interpretacije rezultata vezanih za fazne dijagrame i strukturalna svojstva.

Dr Ani Kozmidis-Petrović, docentu Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, na pomoći oko obrade teorijskih osnova i savesnom pregledu rukopisa, što je bitno uticalo na konačnu verziju ovog rada.

Za pomoć pri eksperimentalnim merenjima dugujem zahvalnost i tehničkim saradnicima Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, Branislavu Šešumu i Esadu Delić-Ibukiću.

Za izuzetno efikasnu i kvalitetnu tehničku obradu teksta, dugujem zahvalnost dipl. fizičaru Stevanu Vaderni.

## S A D R Ž A J

1. Uvod	2
2. Amorfni poluprovodnički materijali	5
3. Dobijanje stakala	8
4. Dobijanje filmova	13
5. Osnovne postavke teorije amorfnih poluprovodničkih sistema	22
6. Fizičko-hemijska svojstva amorfnih poluprovodničkih materijala	35
6.1. Mehanička svojstva	35
6.2. Hemijska stabilnost	40
6.3. Temperaturna zavisnost električne provodnosti amorfnih poluprovodnika	47
6.3.1. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti amorfnih poluprovodnika kod jednosmernih struja	48
6.3.2. Provodnost kod naizmenične struje	52
6.4. Optička svojstva amorfnih materijala	53
6.4.1. Apsorpcija i transparencija	55
6.4.2. Višefononska apsorpcija	59
6.4.3. Apsorpciona granica	60
6.4.4. Indeks prelamanja	64
a) Disperzija svetlosti	64
b) Temperaturna zavisnost	65
c) Disperzija indeksa prelamanja tankih filmova	67
6.5. Procesi fotozapisa na CVS	68
6.5.1. Fotoindukovane strukturne transformacije u amorfnim sistemima	68
6.5.2. CVS kao materijali za optičku obradu informacija	69
6.5.3. Reverzibilne i nereverzibilne izmene optičkih konstanti filmova sa As i Se	73
6.5.4. Mechanizam fotoindukovanih promena u CVS tankim filmovima	78
6.5.5. Parametri holografskog zapisa	84
7. Tehnologija dobijanja uzorka	88
7.1. Oblast formiranja stakla u sistemima sa As, Se, J i Cu	88
7.2. Sinteza stakala iz sistema Cu-As-Se i Cu-As-Se-J	92
7.3. Dobijanje tankih filmova	98

<b>8. Opšte fizičko-hemijske osobine</b>	99
8.1. Boja	99
8.2. Hemijska stabilnost	99
8.3. Zapreminska masa	101
8.4. Mikrotvrdoća uzoraka stakla	102
8.5. Elektrofizičke osobine	106
<b>9. Termička stabilnost i struktura svojstva</b>	111
9.1. Strukturne jedinice	111
9.2. Tačka razmekšavanja ( $T_g$ )	114
9.3. Tendencija ka kristalizaciji CVS	115
9.4. Diferencijalno-termička analiza masivnih uzoraka	119
9.4.1. Derivatografska merenja	119
9.4.2. Analiza uzoraka metodom DDTA	125
9.4.3. DSC analiza uzoraka	126
9.5. Difrakcija X-zraka na praškastim uzorcima	127
9.6. Strukturalna ispitivanja tankih filmova metodom elektronske mikroskopije	132
9.7. Analiza rezultata termičkih i rendgenskih ispitivanja	135
I. Stakla	135
II. Tanki filmovi	143
<b>10. Optička svojstva materijala u sistemu Cu-As-Se-J</b>	145
10.1. Granica optičke transparencije kod masivnih uzoraka	145
10.2. Metodika ispitivanja i određivanja indeksa prelamanja CVS	148
10.2.1. Merenje indeksa prelamanja na masivnim uzorcima	149
10.2.2. Metodika određivanja optičkih konstanti tankih filmova	151
a) Opšte postavke	151
b) Eksperimentalni rezultati	156
10.3. Procesi fotozapisa na materijalima sistema Cu-As-Se-J	161
10.3.1. Reverzibilnost izmena optičkih karakteristika	161
a) Pomak apsorpcionog kraja	163
b) Relativna transparenca	166
c) Temperaturna zavisnost transparencije tankih filmova	172
10.3.2. Karakteristike amplitudno-faznog zapisa	174
a) Difrakciona efektivnost	174
b) Određivanje parametara amplitudno-faznog zapisa	177
<b>11. Zaključak</b>	183
<b>12. Literatura</b>	185

"Umetnost izrade stakla je jedna od najlepših i najplemenitijih; i taj čar i te boje koje se pomoću njega mogu dobiti, pružaju toliko lepote i unikatnosti da u nama bude želju da se pronadju osnove te umetnosti i otkriju njene najskrivenije tajne."

H. de Blankur



## 1. U V O D

Amorfno stanje. Prva asocijacija - potpuna statistička neuredjenost čestica. Poluprovodničke osobine materijala - pojam koji se tradicionalno vezuje za kristalno stanje materije, što podrazumeva periodičnu repeticiju motiva. Kako je ipak moguće prihvati pojам amorfног poluprovodnika?

Poluprovodničke osobine i ponašanje nosilaca nanelektrisanja u strogo periodičnom polju kristala su široko izučeni. Zonska teorija poluprovodnika ne samo da uspešno interpretira eksperimentalne rezultate u toj oblasti, nego i omogućuje da se programiraju osobine za većinu novih kristalnih materijala.

Danas je izvesno da su poluprovodničke karakteristike prvenstveno odredjene kovalentnim karakterom medjuatomskih interakcija. Kada se govori o pretežno kovalentnoj vezi kao faktoru koji karakteriše poluprovodničke osobine, mora se uzeti u obzir da se ovakva interakcija, sem u kristalima, javlja i kod čvrstih tela koja nemaju kristalnu strukturu. U takvim sistemima se u najблиžem okruženju može očuvati kovalentna medjuatomskva veza, te se mogu očekivati i poluprovodničke osobine. Zato poluprovodnička svojstva pored kristalnih materijala sa dominirajućom kovalentnom vezom, pokazuju i neki amorfni sistemi, stakla i rastopi koji nemaju kristalnu strukturu /203/.

Od sredine podesetih godina ovog veka nekristalni materijali bude izuzetno interesovanje u smislu izgradnje sistema teorijskih postavki, dobijanja novih materijala i širokih mogućnosti aplikacije.

Jedan od prvih značajnih rezultata u ovoj oblasti su dali sovjetski naučnici Б. Т. Коломиец и Н. А. Горюнова pokazavši da kod halkogenidnih stakala (*chalcogenide vitreous* - CV) sa dominirajućim kovalentnim vezama postoji elektronska provodljivost /102/. Potom slede otkrića efekta "prekidanja" (1963. godine, S.R.

Oushinsky /149/, odnosno bistabilnog provodnog stanja u halkogenidnim staklastim poluprovodnicima (*chalcogenide vitreous semiconductors* - CVS) i postojanja elektronske provodnosti oksidnih stakala koja sadrže katjone prelaznih metala /39/. A.R.Hilton je ukazao na aplikativne mogućnosti CVS u smislu njihove transparentnosti za IC-zračenje /75/, a D.Duwez /99/ sa svojim saradnicima na mogućnosti dobijanja tankih filmova ovih sistema kao objekata električne i optičke "memorije".

U sastav CVS stakala obavezno ulaze sulfidi, selenidi ili teluridi elemenata četvrte i pete grupe periodnog sistema, a u kombinaciju mogu ulaziti i većina ostalih elemenata. Tako su binarna stakla tipa  $A^{IV} - B^{VI}$  ili  $A^V - B^{VI}$ , trokomponentna  $A^V - B^{VI} - C^{VII}$ ,  $M - A^V - B^{VI}$ , četvorokomponentna  $M - A^V - B^{VI} - C^{VII}$  ili još složenija,  $A^{IV} - A^V - B^{VI}(1) - B^{VI}(2) - C^{VII}$  /151,152/, gde je M - bilo koji element periodnog sistema;  $A^{IV}$  - Si, Ge, Pb ;  $A^V$  - P, As, Sb, Bi ;  $B^{VI}$  - S, Se, Te ;  $C^{VII}$  - Cl, Br, J /17/.

Osobine koje su od značaja za aplikativne mogućnosti halkogenidnih stakala su sledeće:

- Većina je transparentna u širem intervalu IC i vidljivog spektra što omogućuje njihovu primenu u tehnici  $CO_2$  lasera. Naime, sva optička justiranja mogu da se vrše sa vidljivom svetlošću, čime se obezbeđuje uspešan režim rada i u IC području /151/.
- Indeks prelamanja se, po pravilu, menja u intervalu  $\sim 1.8-2.95$ , a dobijena su stakla sa vrednošću čak 3.55 /78/ što omogućuje njihovu primenu u specijalnim optičkim uredjajima.
- Neka stakla ovog tipa imaju mogućnost optičkog zapamćivanja te ih je moguće primeniti kod logičkih kola.
- Pojava formiranja reljefa pod dejstvom svetlosti usled fotoprovodnosti nalazi primenu u elektrografickim uredjajima, a takodje i kao CVS - termoplastike. Ovi materijali se koriste i kao registrujuće sredine - na bazi fotostimulisanih strukturnih transformacija, fotokristalizacije ili kao fotootpornici (tipa CVS-metal) /109/.
- Mnoga halkogena i halkogenidna stakla imaju vrlo male akustičke gubitke /112,182/. Prozračnost u vidljivom i IC spektru

i mali akustični gubici ultrazvuka omogućuju primenu ovih stakala u akustičnim i akustično optičkim uredjajima kao što su akusto-optičko skanirajući aparati, ultrazvučne linije kašnjenja, IC modulatori i drugo.

Aktuelnost izučavanja halkogenidnih amorfnih poluprovodnika potencirana je već osvojenim oblastima primene u specijalnim optičkim uredjajima i jasnim indicijama mogućnosti korišćenja osobina fotozapisa.

U ovom radu je kompleksno ispitivan relativno složen i veoma malo izučavan četvorokomponentni sistem Cu-As-Se-J, uz oslanjanje na odgovarajuće trokomponentne i dvokomponentne sisteme, pre svega Cu-As-Se, As-Se-J, odnosno As-Se i Cu-Se.

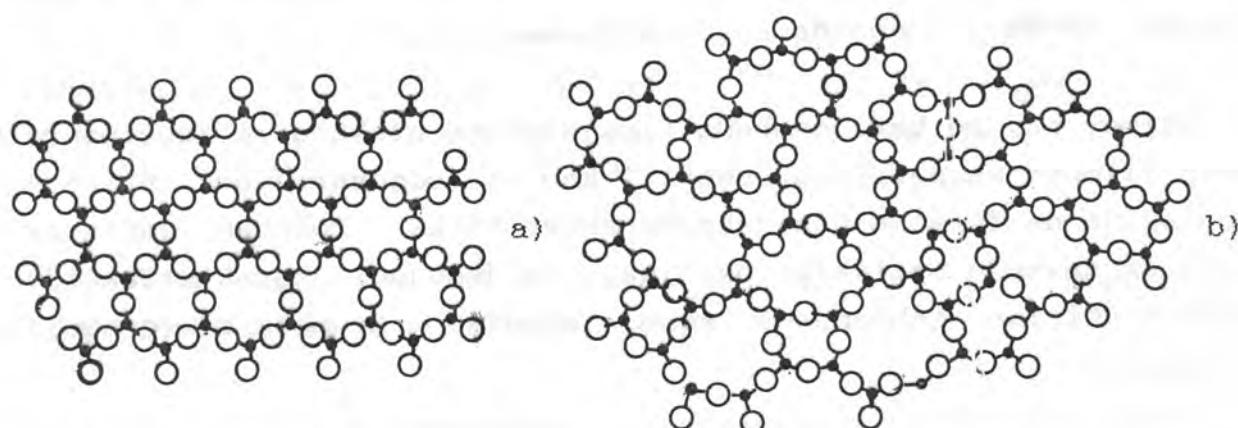
Naime, rad se bavi osobenostima sinteze stakala i dobijanja tankih filmova na njihovoј osnovi, kao i odgovarajućeg uticaja tehnologije na fizičko-hemiske karakteristike. Poseban naglasak je dat izučavanju optičkih osobina, uključujući karakterizaciju optičkih širina zabranjene zone, odnosno parametara procesa fotozapisa.

Rad je u osnovi eksperimentalne prirode uz punu analitičku karakterizaciju i odgovarajuću interpretaciju svih obradjenih fenomena u odnosu na aktuelne modele iz ove oblasti.

Pored tehnologije sinteze i dobijanja filmova, kao nezaobilazne eksperimentalne metode korišćena su termička ispitivanja, rendgenska difrakcija, apsorpciona spektroskopija u širokom intervalu talasnih dužina uključujući i amplitudno-faznu analizu, laserska holografija i elektronska mikroskopija.

## 2. AMORFNI POLUPROVODNIČKI MATERIJALI

Uobičajeno je da se pod terminom  $\alpha$  m o r f n o , podrazumeva specifično agregatno stanje tela okarakterisano prekidima strukture klasičnog čvrstog stanja i sasvim razvijenom površinom. Mikroskopski se amorfno stanje karakteriše kratkodometnim uredjenjem strukture, odnosno odsustvom njene trodimenzionalne periodičnosti i velikim brojem nezasaćenih hemijskih veza /49, 134/. Osnovne jedinice tipične za čvrsto stanje, elementarne celije, su kod amorfног stanja dezorientisane, međusobno haotično rasporedjene, dok dužina atomskih veza i uglovi između njih odstupaju od konstantnih veličina (sl. 2.1).



Slika 2.1. Struktura hipotetičkog jedinjenja  $A_2O_3$  /203/:  
a) kristalno stanje    b) amorfno stanje

Amorfno se može smatrati prelaznim između tečnog i kristalnog. Naime, odsustvo uredjenosti dugog dometa, haotičan raspored atoma i atomskih grupa, odnosno uzajamni raspored najbližih koordinacionih sfera je, u prvoj aproksimaciji, kao kod tečnosti. Međutim, mnoga mehanička svojstva (na primer, viskoznost koja teži ka beskonačnosti) dozvoljavaju da se staklo smatra čvrstim telom /203/. Ipak, nasuprot kristalu, amorfne supstance su izotropne u odnosu na optičke, električne mehaničke i druge karakteristike, a eventualna odstupanja su posledica delovanja spoljašnjih faktora /169/.

Sve ovo ukazuje na činjenicu da staklo predstavlja

metastabilnu fazu za koju nije karakterističan minimum unutrašnje energije. To specifično stacionarno stanje se može vremenski dugo očuvati i pri izmenama nekih spoljašnjih uslova.

Sistematsko ispitivanje fizičkih pojava u staklima je pokazalo da postoje tri vrste amorfnih materijala koji imaju elektronsku provodljivost poluprovodničkog karaktera: oksidna stakla, halkogenidna stakla i amorfni poluprovodnici čiji je sastav analogan sastavu klasičnih poluprovodnika u kristalnom stanju. Odgovarajućim tehnološkim postupcima sve tri klase materijala se mogu dobiti ili u formi stakla ili kao tanki filmovi sa različitim brojem komponenti (čak do pet, /151/) čiji se odnos u amorfnim sistemima može menjati u širokim granicama ne narušavajući njihov poluprovodnički karakter.

Izuzetno veliki interes za proučavanje osobina "neoksidnih" stakala poslednjih decenija usledio je posle ispitivanja staklastog selena, a takodje i posle otkrića da su stakla na osnovi arsen sulfida optički prozračna u IC oblasti /52/. Pri izučavanju sistema  $Tl_2Se \cdot Sb_2Se_3$  -  $Tl_2Se \cdot As_2Se_3$  Б. Т. Коломиец и Н. А. Горюнова /55/ su 1955. godine otkrili poluprovodničko staklo  $TlAsSe_2$ , verovatno jedno od prvih neoksidnih, odnosno stakala koja ne sadrže kiseonik.

Neoksidna stakla u poređenju sa onima koja sadrže kiseonik imaju lošije mehaničke osobine i smanjenu termičku stabilnost, ali imaju veći koeficijent termičkog širenja, termički koeficijent indeksa prelamanja i relativnu elastično-optičku konstantu.

Kako je, po nekim autorima, opšta karakteristika amorfnih tela da očuvavaju prvu koordinaciju odgovarajućeg kristala, najčešće se koristi klasifikacija amorfnih sistema koja u osnovi ima baš koordinacioni broj i grupu elemenata u periodnom sistemu.

Treba napomenuti da je raširena i podela koja polazi od modela predstavljanja strukture. Tu se javljaju tri glavne grupe:

- materijali kojima odgovara model neprekidnih, statistički rasporedjenih mreža;

- materijali kojima odgovara model neuredjenih slojeva, molekula ili polimernih jedinica;
- materijali kojima odgovara model gusto pakovanih atoma.

Medjutim, u mnogim slučajevima je veoma teško odlučiti se za određeni model, jer ni jedan ne opisuje problem u potpunosti, ili pak više modela podjednako zadovoljavaju.

- Za ilustraciju je u tabeli I data podela prema koordinaciji.

Tabela I /134/

prva koordinacija	tip - prema periodnom sistemu	primer
2	A <sup>VI</sup>	Se, Te
3	A <sup>V</sup>	P, As, Sb
3 i 4	A <sup>IV</sup>	C
4	A <sup>IV</sup>	Si, Ge
4	A <sup>IV</sup> - B <sup>IV</sup>	SiC
4	A <sup>III</sup> - B <sup>V</sup>	(Ga, In)(P, As, Sb)
4	A <sup>III</sup> - B <sup>VI</sup>	InSe, (Ga, In) <sub>2</sub> (Se, Te) <sub>3</sub>
4	A <sup>II</sup> - B <sup>IV</sup> - C <sup>V</sup>	CdGe(P, As) <sub>2</sub>
6	A <sup>III</sup>	B
3 - 2	A <sup>V</sup> - B <sup>VI</sup>	(As, Sb, Bi) <sub>2</sub> (S, Se, Te) <sub>3</sub>
4 - 2	A <sup>IV</sup> - B <sup>VI</sup>	SiO <sub>2</sub> , (Ge, Sn, Pb)(S, Se, Te)

Generalno se amorfni poluprovodnici mogu dobiti na dva načina:

- hladjenjem iz rastopa
- kondenzacijom iz gasovite faze (pri termičkom isparavanju, pražnjenjem kroz gasove ili raspršivanjem).

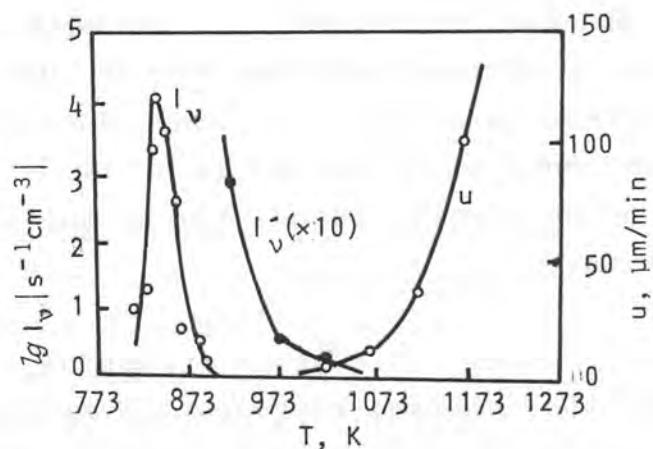
Prvi se koristi kao metoda kod dobijanja masivnih uzoraka, a drugi kod dobijanja tankih filmova. Po pravilu, ako se može dobiti amorfni materijal iz rastopa, može se pogodnim tehnološkim postupkom dobiti i odgovarajući film putem naparavanja.

### 3. DOBIJANJE STAKALA

Amorfni materijali koji su dobijeni iz rastopa nazivaju se, u opštem slučaju, stakla. Osnovni zadatak je da se u procesu hladjenja očuva homogeno i izotropno stanje rastopa, odnosno da se onemogući formiranje kristalizacionih klica i proces kristalizacije. U temperaturnom intervalu ispod likvidus krive maksimalne vrednosti brzine obrazovanja klice i brzine rasta kristala su na različitim temperaturama (sl. 3.1.) /179/. Zbog toga, za formiranje amorfne čvrste faze brzina hladjenja mora biti dovoljno velika da onemogući poklapanje tih dvaju krivih u kritičnoj oblasti, odnosno u oblasti gde je kristalizacija konkurent obrazovanju amorfne faze. Pošto procesi formiranja kristalne klice i kristalizacije imaju statistički karakter, neophodno je ispunjavanje i odgovarajućih dopunskih uslova.

Slika 3.1.

Temperaturna zavisnost brzine homogenog formiranja klice ( $I_v$ ); brzine ( $I_u$ ) formiranja klice na površini pothladjenog rastopa i brzine rasta kristala (u) za stakla sastava  $(Na_2O)_{21,25} (CaO)_{21,25} (SiO_2)_{57,5}$



Neki autori /196/ smatraju da je uslov za formiranje stakla potpuno odsustvo kristalizacionih centara, pri čemu kritična brzina hladjenja zavisi od količine polaznog rastopa. Drugi /90/ međutim, staklo određuju kao produkt topljenja u kome koncentracija kristalizacionih centara nije veća od jedan centar po kubnom santimetru. Kao kritična vrednost u literaturi se pominje i prostorna frakcija centara kristalizacije od  $10^{-6}$  /205/. Sve ovo ukazuje da su za formiranje stakla iz rastopa neophodni takvi uslovi koji omogućavaju da se uspori, a u konačnom, i spreči, pojavu kristalizacionih centara i brzina rasta kristala. Eksperimentalno je utvrđeno da je veća sklonost ka nastanku amorfног stanja pri očvršćavanju rastopa ukoliko je veća

viskoznost tečne faze u blizini temperature likvidusa i što viskoznost brže raste sa smanjenjem temperature. U oblasti temperatura ostakljavanja postoji prelaz iz plastičnog neuredjenog pothladjenog rastopa u čvrsto staklasto (amorfno) stanje koje karakteriše elastično očuvanje oblika /49/. U termodinamičkom smislu pothladjeni rastop je metastabilan u poredjenju sa kristalnim stanjem, te se može smatrati da je staklo "zaledjena" forma takvog rastopa.

Režim zagrevanja i hladjenja svakog pojedinačnog rastopa određuje se u zavisnosti od sastava, odnosno njegove kristalizacione sposobnosti. Do maksimalne temperature pri sintezi nekog sastava može se doći na dva načina: zagrevanjem uzorka u peći u nekoliko etapa ili kontinualno odgovarajućom brzinom. U prvom slučaju se uzorak zagreva najoptimalnijom brzinom u svakom od temperaturnih intervala koji su određeni osobinama elementarnih komponenti u rastopu, a na kritičnim temperaturama se rastop održava nekoliko časova. Ukoliko se primenjuje drugi način zagrevanja, tada je neophodno izvršiti dopunsko odgrevanje dobijenog amorfног uzorka u cilju homogenizacije pri temperaturama koje su nešto ispod temperatura kristalizacije stakala datog sastava.

Proces hladjenja rastopa je takođe uslovljen i karakteristikama komponenti u sistemu. U nekim slučajevima je čak mogućno dobiti staklo i u režimu sporog hladjenja. Međutim, pri sporom hladjenju dolazi do postepene izmene strukture i nastaje komplikovanija ravnoteža različitih strukturnih jedinica koja se ne može uvek reprodukovati, što izuzetno utiče na fizičko-hemijske osobine dobijenih stakala.

Zato je prihvatljiviji metod brzog hladjenja rastopa (metod kaljenja). To podrazumeva izvlačenje ampula sa uzorkom pri maksimalnoj temperaturi iz peći na vazduh sa ciljem da se očuva odredjena struktura stakla koja odgovara gradji rastopa na temperaturi sinteze. U slučajevima kada se dobijaju stakla koja lako kristališu, neophodno je primeniti režim brzog hladjenja rastopa u hladnoj vodi.

Najveću sposobnost za formiranje stakala imaju hemijska jedinjenja i legure kod kojih se veza izmedju atoma ostvaruje preko lokalizovanih elektronskih parova. Postojanje kovalentnih veza je takođe osnovna karakteristika materijala koji imaju poluprovodnička svojstva. Pokazalo se da se položaj elemenata u periodnom sistemu koji mogu da grade amorfne sisteme praktično poklapa sa onima koji imaju poluprovodničke karakteristike (Sl. 3.2.) /17/

I	II	III	IV	V	VI
H					
	Be	B	C	N	O
	Al	Si	P	S	
1	Ga	Ge	As	Se	
2	In	Sn	Sb	Te	
3	Tl	Pb	Bi		

### Sl. 3.2.

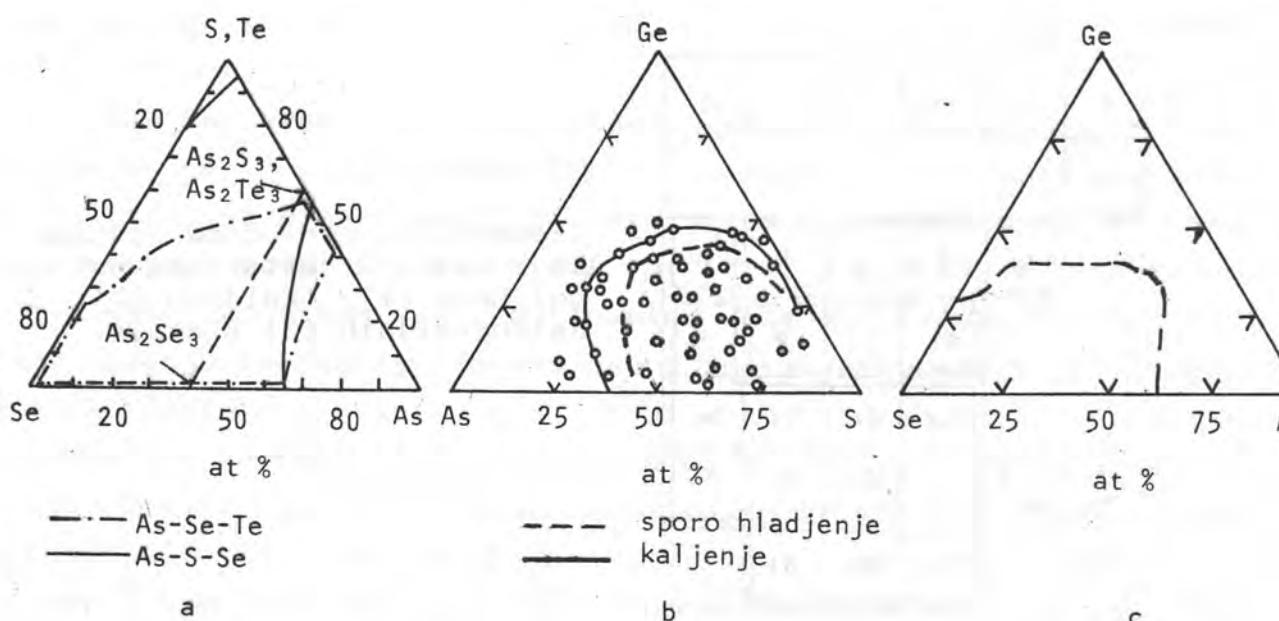
Elementi iz periodnog sistema koji ulaze u sastav organskih polimera (1), oksidnih (2) i halkogenidnih (3) stakala.

Tipična oksidna stakla grade bor, aluminijum, silicijum i fosfor:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Veza izmedju atoma u ovim sistemima je izuzetno jaka ( $\sim 100 \text{ kcal/mol}$ , odnosno  $4.18 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ ) i više od 50% je kovalentna /140/, i čista oksidna stakla (bez primesa alkalnih i zemnoalkalnih metala) praktično su dielektrici.

B, Al, Si i P mogu da grade stakla i sa drugim elementima koji su takođe iz VI grupe periodnog sistema - S, Se, Te. Međutim, ova halkogenidna stakla su nestabilna već na vlagu iz vazduha. Njihova higroskopnost raste u nizu  $\text{P} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{Al}$  i takva stakla se polako razgradjuju na vazduhu ukoliko je udeo  $\text{P} > 50 \text{ at\%}$  /46,76/,  $\text{Si} > 20 \text{ at\%}$  /77,183/, a  $\text{B} > 9 \text{ at\%}$  /42/. Halkogenidna stakla sa aluminijumom su toliko nestabilna da se brzo razgradjuju već pri otvaranju ampule posle sinteze.

Eksperimenti su pokazali da najveću sposobnost za formiranje stakala sa halkogenidima imaju elementi iz IV i V grupe jedne iste

periode ili u susednim periodama. Pri interakciji ovih elemenata udeo jonske veze koja se po svojoj prirodi suprotstavlja procesu ostakljivanja, je minimalan. Ove činjenice potvrđuje postojanje velikih oblasti formiranja stakla u binarnim sistemima As-Se, As-S /51/, Ge-Se /1/, a takođe i složenijim kombinacijama, kao što su na primer As-S-Se, Ge-As-S ili Ge-As-Se (Sl. 3.3.).



Slika 3.3. Oblast formiranja stakla u sistemu: As-S(Se)-Te /143/, Ge-As-S /141/ i Ge-As-Se /1/.

Najmanju sklonost ka formiranju stakla u binarnim sistemima imaju rastopi sa stehiometrijskim odnosom komponenti. Tako se na primer, u sistemu Ge-Se lako dobijaju sastavi  $\text{GeSe}_4$ ,  $\text{GeSe}_{10}$ ,  $\text{GeSe}_{20}$  i drugi obogaćeni selenom, dok u režimu kaljenja na vazduhu i legura  $\text{GeSe}_{1,5}$ . Međutim, sastav  $\text{GeSe}_2$  u kome su elementi u stehiometrijskom odnosu se ne može dobiti u amorfnom stanju čak ni u najstrožije regulisanim režimima brzog hladjenja. Takođe je veoma značajno istaći da ukoliko se u odabranom sistemu mogu dobiti stakla stehiometrijskog sastava ona će imati povećanu termičku i hemijsku stabilnost. Na primer, u amorfnom sistemu As-Se metodom vakuumskog naparavanja se može dobiti samo legura stehiometrijskog sastava  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Monoselenid arsena se pri naparavanju razlaže u saglasnosti sa relacijom  $3\text{AsSe} \rightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{As}$  /17/.

Sa porastom broja komponenti u sistemu povećava se sposobnost

obrazovanja stakla. Ukoliko se sastav usložnjava utoliko se povećava mogućnost formiranja različitih strukturnih jedinica što otežava izdvajanje određenih kristalnih faza. Međutim, kod izuzetno složenih sistema javlja se i suprotan efekat, da uz veće mogućnosti obrazovanja različitih strukturnih jedinica raste i verovatnoća da neke od njih eksponiraju svoj negativan uticaj zbog sposobnosti kristalizacije. Veza izmedju atoma u sistemima složenog sastava je praktično kovalentna.

Sve ovo ukazuje da se unutar oblasti formiranja stakla uzorci mogu relativno lako dobiti hladjenjem rastopa. Uzorci čiji je sastav izvan tog karakterističnog područja mogu se eventualno dobiti pod specijalnim uslovima (metoda isparavanja u vakuumu).

Stakla sa većom tendencijom ka kristalizaciji, a to su uglavnom legure sa stehiometrijskim odnosom komponenti ili sastavi u blizini granice obrazovanja stakla koji postoje i kao kristalni, dobijaju se brzim hladjenjem rastopa (kaljenje u vodi). Izuzetno se neka stakla mogu dobiti i sporim hladjenjem što naravno zavisi od sastava i ispunjenosti uslova za proces ostakljavanja, odnosno kristalizaciju.

#### 4. DOBIJANJE FILMOVA

Osobine tankih filmova su posledica specifične strukture filma koja je uglavnom karakteristika procesa do kojih dolazi za vreme njegovog formiranja. Tipične debljine tankih filmova su  $0.5 - 10.0 \mu\text{m}$  /122/, sastav im je istovetan po celoj debljini uzorka, dok je struktura skoro homogena i izotropna. *M. Faraday* je još 1857. godine dobio tanke filmove u eksperimentima sa metalnim poluprovodnicima u inertnoj atmosferi /48/. Potom su tokom 19. veka usledili eksperimenti na filmovima kao posledica izuzetnog interesa naučnika za optičke pojave na tankim slojevima, kao i za istraživanja na području kinetike i difuzije gasova.

Poslednjih decenija tanki filmovi su bili predmet mnogobrojnih kompleksnih ispitivanja. Došlo je do naglog proširenja oblasti njihove primene, na čega je posebno uticalo usavršavanje vakuumske tehnike, te osvajanje tehnologije široke industrijske proizvodnje. Danas se koriste pre svega kao transparentne prevlake na plastikama i tkaninama, sunčanim naočarima, a u tehnici, u katodnim cevima i mikroelektronskim šemama.

Metodi koji se obično koriste za preparaciju tankih filmova čvrstih materijala su:

- katodno raspršenje;
- taloženje iz gasne faze električnim tinjavim pražnjenjem;
- hemijsko taloženje iz gasovite faze;
- elektrolitičko (galvansko) taloženje pri visokim gustinama struje;
- termičko ili lasersko isparavanje i kondenzovanje u vakuumu.

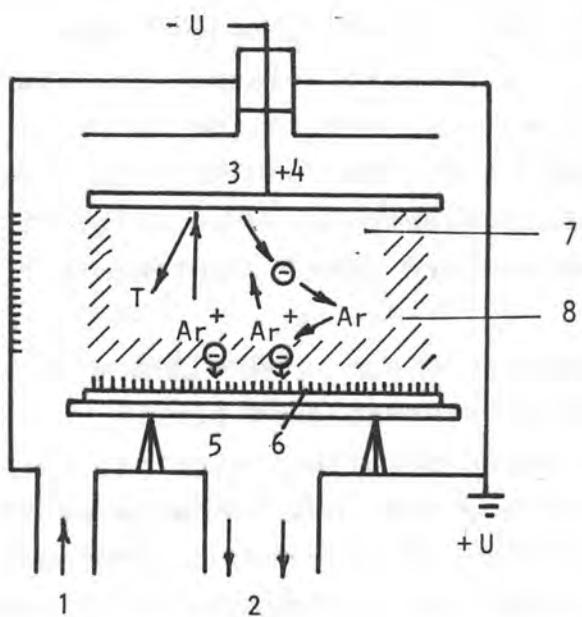
Moglo bi se reći da je poslednja metoda danas najrasprostranjenija.

\*

\*

\*

Dobijanje amorfnih filmova metodom katodnog raspršivanja zasniva se na pražnjenju koje se ostvaruje u atmosferi inertnog gasa, najčešće argona, pri smanjenom pritisku ( $10 - 10^{-2} \text{ Pa}$ ) /87, 101, 180/ (Slika 4.1.).



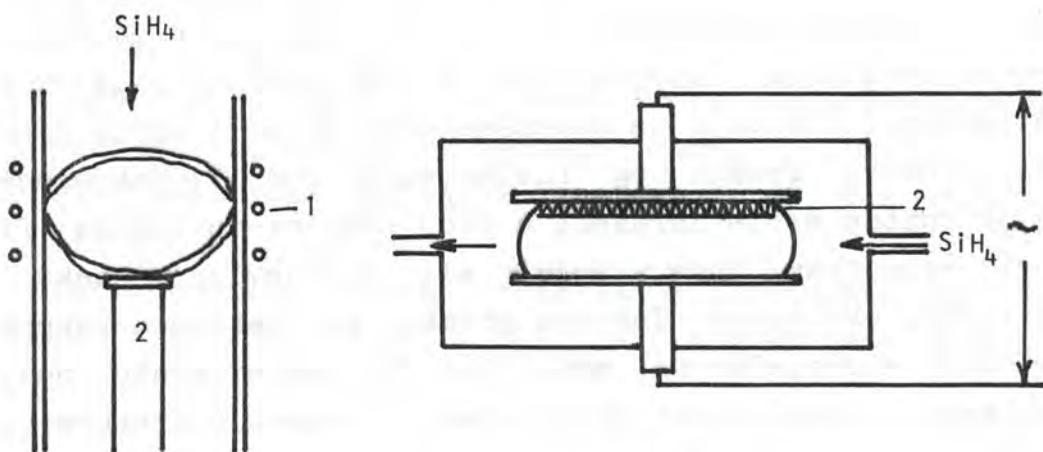
Slika 4.1. Aparatura za dobijanje tankih filmova metodom katodnog raspršivanja /49/: 1-dovod gasa, 2-ka pumpi, 3-katoda 4-meta, 5-anoda, 6-nataloženi sloj, 7-''tamni'' katodni prostor, 8-oblasc pozitivnog naelektrisanja

Joni  $\text{Ar}^+$  se ubrzavaju u polju i sa velikom brzinom usmeravaju na katodu koja je prekrivena uzorkom. Pod dejstvom jona se na račun termičkog isparavanja, a takodje i zbog direktne predaje impulsa, otkidaju sa površine mete atomi i manji fragmenti molekula. Pojava frakcionog razdvajanja kod višekomponentnih sistema je znatno manje izražena u ovoj tehnici dobijanja filmova nego pri termičkom isparavanju, ali se javljaju neke druge ograničavajuće okolnosti. Tako na primer, pri katodnom raspršivanju visokoomskih materijala na meti bi se nagomilavalо pozitivno naelektrisanje i ceo proces se završava u izuzetno kratkom vremenu te se teško postiže odgovarajuća homogenost.

Kako su uglavnom svi amorfni filmovi, uključujući metalna stakla, dielektrici, za njihovo dobijanje ovom metodom neophodna je primena visokofrekventnog polja ( $\sim 10 \text{ MHz}$ ), što naravno usložnjava geometriju isparivača.

Dobijanje amorfnih filmova putem razlaganja odredjenih gasovitih materijala u tinjavom pražnjenju takođe pripada grupi metoda plazmohemije koje su našle primenu u industriji /45, 86, 129/. Kao što je poznato, plazma je visokojonizovani gas čija sesvojstva određuju različitom pokretljivošću jona i elektrona. U plazmi koja se dobija na račun netermičkog pobudjenja, temperatura elektrona može biti i za četiri reda veličine veća od temperature jona i neutralnih čestica.

Tinjavo pražnjenje nastaje u određenom zatvorenom prostoru ili cevi u struji gasa pri smanjenom pritisku ( $\sim 10$  Pa) ako se na elektrode priključi napon nekoliko stotina volti. Koncentracija elektrona i jona u gasnoj fazi pri tinjavom pražnjenju je  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , a energija elektrona (1 - 10 eV) je 30 - 300 puta veća od srednje termičke energije jona i neutralnih molekula. Zbog velike pokretljivosti elektrona, većina hemijskih veza se raskida. Zahvaljujući ovoj činjenici, hemijske reakcije se dešavaju pri relativno niskim temperaturama. Na slici 4.2. je prikazana šema uređaja u kojima tinjavo pražnjenje nastaje na račun energije indukcionog kalema ili na račun rezervne energije kondenzatora. Najčešće rade u oblasti 10 - 20 W i u frekventnom intervalu 1 - 100 MHz /49/.



S1.4.2. Taloženje amorfnih filmova putem razlaganja odgovarajućeg gasa ili gasovite smese (na primer,  $\text{SiH}_4$ ) u tinjavom pražnjenju koje nastaje u polju induktivnog kalema (a) ili kondenzatora (b) /175/: 1-induktivni kalem, 2-termoregulisan držač podloge

Struktura i svojstva nataloženih filmova zavisi od mnogih

parametara: temperature podloge, prečnika cevi za gasno pražnjenje, relativnog položaja podloge i indukcionog kalemata ili obloga kondenzatora).

Metodom tinjavog pražnjenja dobijeni su metalni filmovi (Sn i Pb iz  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  i  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  /22/), amorfni filmovi organskih polimera /45/, amorfni filmovi Si i Ge iz  $\text{SiH}_4$  i  $\text{GeH}_4$  /25, 175/, kao i tanki filmovi  $\text{SiO}_2$  iz smese  $\text{N}_2\text{O}$  u gasovitom  $\text{SiH}_4$  ili  $\text{O}_2$  sa  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  iz smese  $\text{SiH}_4$  i  $\text{NH}_3$ , a na primer, film visoke električne otpornosti na probaj  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , iz smese  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  i  $\text{O}_2$  /49/.

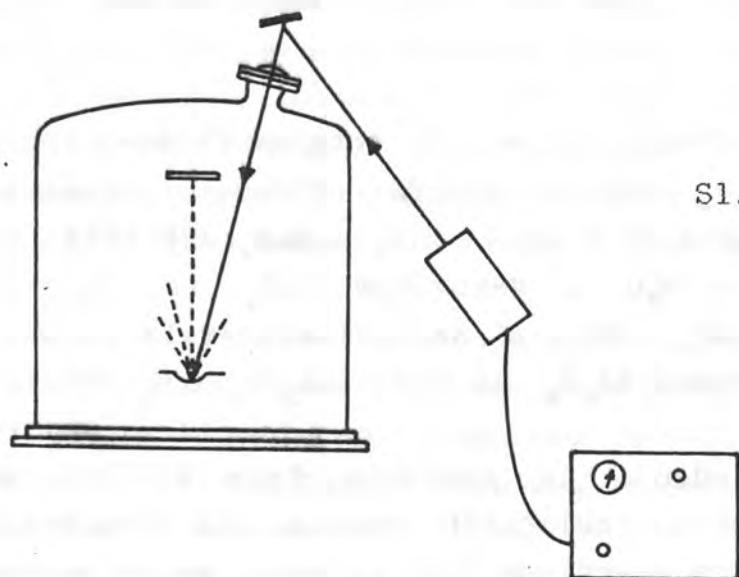
U metodi hemijiskog taloženja iz gasovite faze koristi se spontana interakcija izmedju različitih gasova ili reakcija gasovitih molekula sa čvrstom površinom (na primer, na zidovima suda ili na podlozi). Tako se hidrolizom  $\text{SiCl}_4$  u plamenu praskavog gasa može dobiti veoma čist amorfni  $\text{SiO}_2$ .

Za dobijanje tankih filmova halkogenidnih poluprovodničkih stakala najčešće se koristi metod termičkog ili laserskog naparanja u vakuumu. Sam proces isparavanja predstavlja statistički proces koji se može objasniti u okviru kinetičke teorije gasova.

Cesto se vakuumsko taloženje tankih filmova razmatra kao jedinstven proces, mada je pravilnije predstaviti ga kao nekoliko različitih: 1) prelaz amorfног uzorka iz kondenzovane faze, koja može biti ili čvrsta ili tečna, u gasovitu, 2) prenošenje para uzorka u prostoru od isparitelja do podloge pri smanjenom pritisku gase; 3) kondenzovanje para uzorka na podlogu. Na osnovu teorijskih razmatranja procesa vakuumskog naparavanja (uključujući postavke termodinamike faznih prelaza i kinetičke teorije gasova) može se proceniti raspodela nataloženog materijala po površini na kojoj dolazi do kondenzovanja /64/.

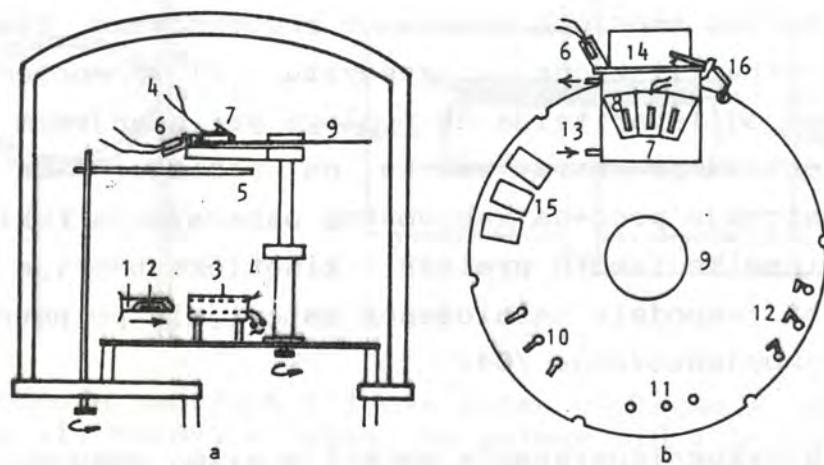
Tehnika laserskog isparavanja materijala u vakuumu je još uvek u relativno ranoj fazi razvoja, ali već ukazuje na niz prednosti u poređenju sa drugim metodama. Naime, u ovakvoj postavci svi uredjaji za zagrevanje se nalaze spolja, a sam tigl sa uzorkom se uopšte ne zagrejava. Sema laserskog vakuum

isparivača je dat na slici 4.3.



S1.4.3. Laserski vakuum  
isparivač /71/

Na slici 4.4a je šematski prikazana konstrukcija aparature koja je korišćena za proučavanje procesa isparavanja amorfognog  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  i polikristalnih smesa GeSe i  $\text{GeSe}_2$  /92/. Na rotacionom disku (slika 4.4b) rasporedjene su različite mete - podloge. Pri obrtanju diska istovremeno se dobija nekoliko amorfnih uzoraka u jednom radnom ciklusu (vakuumiranje). Prednost ovakvog isparitelja je u tome što se može paralelno pripremiti nekoliko jednakih uzoraka da bi se potom iskoristili za različite analize.



Slika 4.4. Opšta šema aparature za taloženje amorfnih filmova metodom termičkog isparavanja u vakuumu (a) i šema rotacionog držača podloga (nosača) i mete (b) /50, 92/

1-posuda od tantala, 2-polazni materijal, 3-prethodno zagrejan bakarni blok u koji se postavlja Ta-posuda sa polaznim materijalom, 4-detektor temperature, 5-rotaciona pregrada za regulaciju protoka para, 6-kvarcni piezodetektor, 7-fiksirani blok sa izmenljivim držačem podloga, 8,9-obrtni disk sa tankim metama za donji kontakt 10, sloj halkogenidnog stakla 11 i gornji kontakt 12, 13-sistem za termičku regulaciju podloga, 14-držač podloga, 15-uzorci tankih filmova za hemijsku analizu 16-kočnica za disk sa metama

Maseno-spektrometrijskom analizom sastava para i hemijskom analizom nataloženih filmova različite debeline utvrđeno je da se samo pri tačno definisanim uslovima može ostvariti vremenska nezavisnost sastava filmova. Frakciono razdvajanje jedinjenja može se zнатно smanjiti odgovarajućim izborom mase materijala koji se nalazi u isparivaču.

Posmatrano iz ovog ugla isparavanje pod dejstvom laserskog zračenja skoro da nema nikakvih prednosti nad termičkim isparavanjem. Međutim, pri korišćenju ove tehnike može se supstanca ispariti iz tačno definisane male količine uzorka uz postizanje visoke lokalne temperature isparavanja. Bitno je istaci i činjenicu da je u ovom slučaju manje izražen problem izbora materijala komore isparivača, odnosno njegovog uticaja na ispitivani sistem.

Tek korišćenje metoda trenutnog isparavanja omogućuje da se zнатно smanji verovatnoća frakcionog razdvajanja materijala.

Fizičke osobine, fazni sastav i struktura tankih filmova zavise od tehnologije njihovog dobijanja, a posebno od temperature podloge na koju se supstanca taloži. Jasno je da je osnovni cilj dobiti film čiji fazni sastav odgovara sastavu polaznog uzorka. Kod višekomponentnih sistema ovaj problem se posebno mora rešavati.

Opšte je poznato da se pri visokim temperaturama i različitim brzinama naparavanja mogu dobiti tanki filmovi u većoj ili manjoj meri bliski po stehiometrijskom sastavu višekomponentnom masivnom uzorku koji se isparava. Najčešće se metod vakuumskog naparavanja

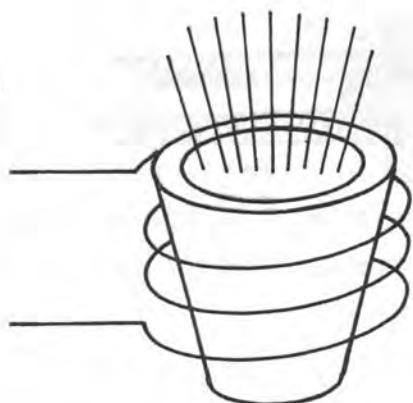
koristi za preparaciju filmova sa unapred zadatim parametrima. Ukoliko se radi o parametrima kao što su debljina ili površinska otpornost, dovoljno je odrediti momenat kada ta veličina dostiže zadatu vrednost i prekinuti proces isparavanja. Druge karakteristike kao što su gustina, specifična otpornost, mehanički naponi ili stepen kristalizacije, zavise od brzine taloženja na podlogu, te se u procesu dobijanja filma mora kontrolisati pored debljine nataloženog materijala i brzina isparavanja.

U literaturi je pokazano da molekulske sastave para bitno utiče na strukturu kondenzata. Masenom spektroskopijom se može kontrolisati relativni sastav para u samom procesu naparavanja. Na primer, utvrđeno je da pare sistema Me-Sb-S-J (Me = Ge, Cu) u procesu laserskog naparavanja tankih filmova sadrže pored elementarnih atomskih i znatan deo molekulskih čestica. Osnovne komponente koje karakterišu maseni spektar u ovom slučaju su: Me, S, J, MeS,  $\text{Me}_2\text{S}$ ,  $\text{Me}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{S}_3$ , MeJ, MeSb,  $\text{S}_2$ , Sb,  $\text{Sb}_2$ , SbS,  $\text{Sb}_2\text{S}$ , SbJ,  $\text{Sb}_2\text{J}$ , SbSJ,  $\text{Sb}_2\text{SJ}$ , MeSbS, MeSJ,  $\text{MeSb}_2\text{S}$  /13/.

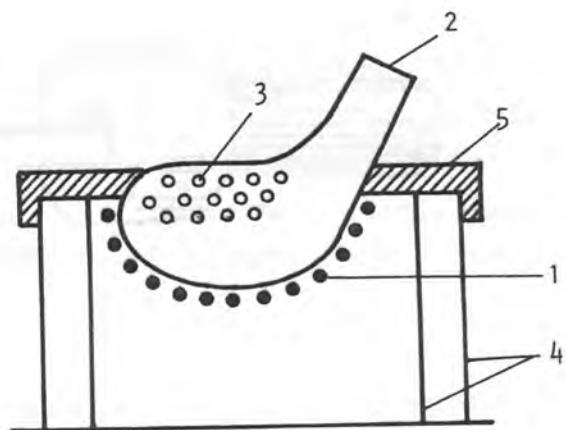
Dobijanje tankih filmova homogenog sastava pogodnih za optički zapis od stakala višekomponentnih sistema je relativno složen zadatak. Naime, obično termičko isparavanje izaziva delimično frakcionalno razlaganje tih materijala zbog zнатне razlike parcijalnih pritisaka komponenti /9/. Posledica ovakvog procesa je nehomogen sastav filma po njegovoj debljinji. Perspektivan metod koji eliminiše negativnosti u ovom smislu je diskretno termičko isparavanje. Potencijalna nehomogenost se smanjuje na taj način što se dovodenje supstance u isparivač vrši neprekidno i tako podešeno da prati brzinu isparavanja. Time se nehomogenost filma može javiti samo u predelu nekoliko monoatomskih slojeva /123/.

Osnovna teškoća pri naparavanju filmova metodom diskretnog termičkog postupka iz staklastih uzoraka sistema Me-As-Se-J (gde je Me = Cu, Ag, Ge) je u tome što se pri relativno visokoj temperaturi isparavanja (473 - 600 K) u isparivaču akumuliraju "teško leteće" čestice halkogenida metala. Pri povećanju temperature do 700 - 880 K materijal se, zbog sublimacije Se i J, rasprskava i izbacuje iz otvorenih tiglova kakvi se obično koriste

u termičkim isparivačima (slika 4.5.). To zнатно snižava optički kvalitet filma i nemoguće ga je koristiti za optički zapis.



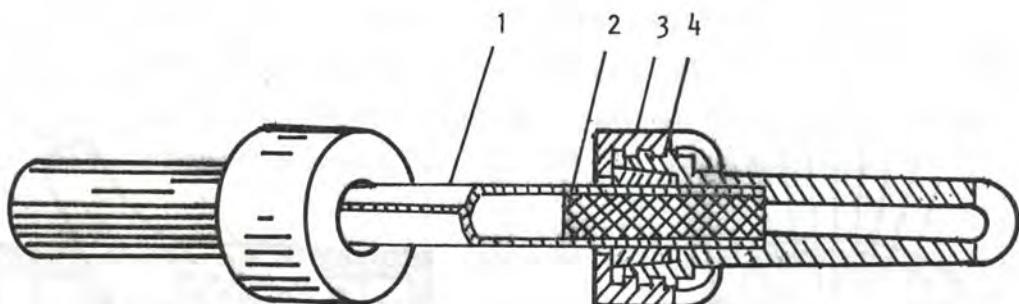
Slika 4.5. Otvoreni tigl (od sinterovanog  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  ili amorfognog  $\text{SiO}_2$ ) sa spiralnim grejačem /123/



Slika 4.6. Kvarcna čelija-isparivač /198/; 1 - Ni-Cr košuljica za zagrevanje, 2 - grlo za dovodenje uzorka, 3 - otvori za izlaz para, 4 - kvarcna zaštita, 5 - Poklopac od Mo

Za dobijanje homogenih tankih filmova visokog optičkog kvaliteta iz složenih CVS istraživački tim sa Univerziteta u Užgorodu (SSSR) je predložio specijalni isparivač (Sl.4.6) koji omogućuje da se izvede diskretno isparavanje pri optimalno visokim temperaturama (600 – 800 K). Sastav preparirarnih filmova dobijen ovom metodom je blizak polaznim rastopljenim staklima, u dozvoljenim granicama /198/.

Takodje je za ispitivanje uticaja brzine kondenzacije i temperature isparavanja na stepen nehomogenosti filma konstruisan cevasti kvazizatvoreni isparivač (slika 4.7.) koji omogućuje da se izvede brzi postupak isparavanja u širokom temperaturnom intervalu (600 – 1000 K). Birajući presek dovoda para može se upravljati brzinom naparavanja koja kod ovog tipa isparivača slabo zavisi od temperature /199/.



Slika 4.7. Cevasti kvazizatvoreni isparivač: 1 - tanki Ti lim (grejač), 2 - termički izolator (kvarc), 3 - stezaljka, 4 - konus za zaptivanje,

\*

\*

\*

Na kraju treba istaći da su ispitivanja različitim metodama (difrakcija elektrona, elektronska mikroskopija, rendgenografska ispitivanja, mesena spektroskopija, hemijska analiza) pokazala da se sa relativno velikom sigurnošću mogu dobiti predviđene staklaste forme. Međutim, pri dobijanju filma sa nekom od metoda isparavanja u vakuumu, kada se i obezbedi da njegov sastav odgovara polaznom staklu, struktura često ne mora biti ista. Naime, već kod  $As_2Se_3$ , masenom spektroskopijom je utvrđeno da "leti" kako  $As_2Se_3$ , tako i  $As_2Se_2$ ,  $As_2Se_6$ , pa čak i do desetak kombinacija. To znači da pri kondenzaciji na podlogu svaka strukturalna jedinica "traži" odgovarajuću za formiranje veze, ali se to ne ostvaruje obavezno. Kakav će konačan efekat biti zavisi od brzine zagrevanja isparitelja, temperature podloge, brzine kondenzacije i drugih eksperimentalnih uslova. Tek u fazi odgrevanja filma dolazi do potpunog uređivanja strukture koja postaje sve bliža strukturi polaznog stakla.

## 5. OSNOVNE POSTAVKE TEORIJE AMORFNIH POLUPROVODNIČKIH SISTEMA

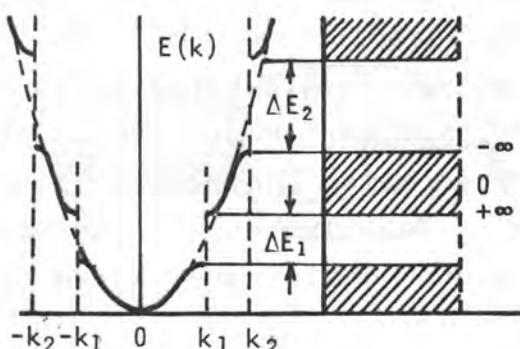
Uobičajeno je da se pod poluprovodnicima podrazumevaju materijali čije su vrednosti električne otpornosti, na sobnoj temperaturi, uglavnom u intervalu od  $10^{-3}$  do  $10^6 \Omega\text{cm}$ , odnosno između dobrih provodnika ( $-10^{-6} \Omega\text{cm}$ ) i izolatora ( $-10^{12}$  do  $-10^{22} \Omega\text{cm}$ ) /173/. Ali, pokazalo se da se poluprovodnik karakteriše širim skupom svojih karakterističnih osobina koje su obično prouzrokovane topotnim kretanjem, primesama, defektima rešetke, ili nestehiometrijskim odnosima. To izuzetno usložnjava sistematizaciju u odnosu na tri grubo definisane klase prema isključivo provodnim osobinama.

Tako je, na primer, kriterijum porasta otpora sa temperaturom samo po pravilu dobar da bi se neki materijal mogao isključiti iz klase poluprovodnika. Svakako je bolji kriterijum detektovanja zabranjenih energijskih zona po pravilu manjih od 2 eV. To bi omogućilo da elektron, odnosno šupljina može učestvovati u elektroprovodnosti već zahvaljujući topotnom, odnosno optičkom pobudjivanju.

Poznato je da teorija zona zasnovana pre svega na rasejanju Blohovskih talasa na periodičnoj rešetci, daje izvanredne rezultate u opisivanju uredjenih struktura. Ukoliko je pokretljivost nosilaca nanelektrisanja manja od  $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  slaganja sa eksperimentalnim rezultatima su slaba čak i u ovakvim sistemima, dok se za vrednosti manje od  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  teorija uopšte ne može primeniti /173/. Otkrice čitavih klase amorfnih materijala sa poluprovodničkim osobinama ukazalo je još ubedljivije na nesavršenost ovog modela u univerzalnom smislu.

Predpostavljena teorijska slika je ispoljavala ozbiljne slabosti pri pokušaju da se objasne novi fenomeni kao što je očuvanje karakterističnih svojstava kod nekih poluprovodnika i pri topljenju, ili činjenica da pri prelasku sa kristalne na amorfnu strukturu pokretljivost opada i za četiri reda veličine (na primer, pokretljivost elektrona u amorfnom Ge na sobnoj temperaturi je  $0.15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , a u kristalnom  $4000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , /173/).

Jasno je da bi Blohovski prilaz morao da pretrpi značajne izmene, jer rešenje na neuredjenom sistemu daje neprekidne funkcije, odnosno izostaje bitan preduslov u prilazu koji dovodi do zabranjenih energija (Slika 5.1.).



Slika 5.1. Zavisnost energije elektrona od talasnog vektora u periodičnom polju i Šema nastanka zonske strukture.

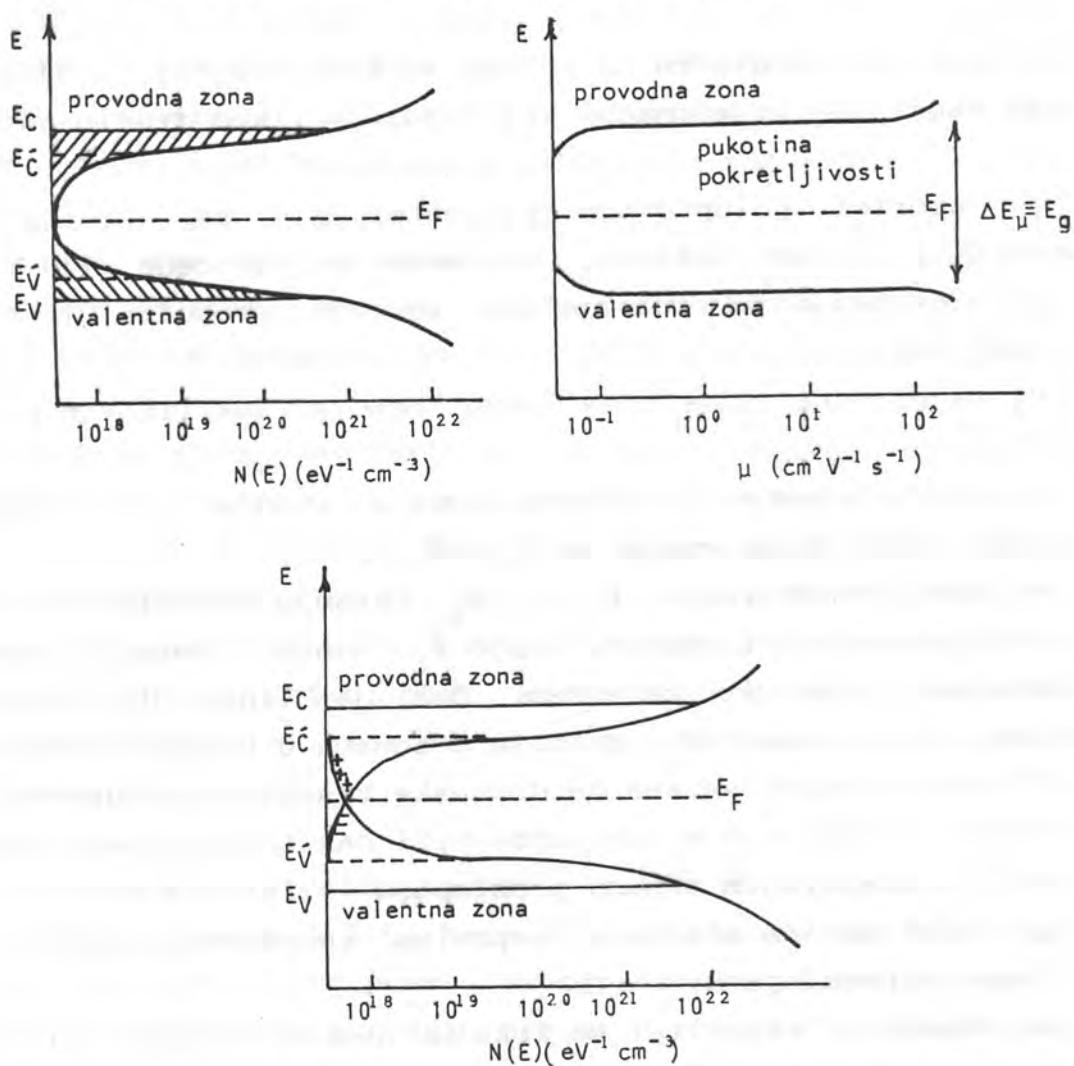
Medjutim P.W. Anderson /4/, N.F. Mott /135/ i M.H. Cohen /27/ su 1958. odnosno 1967. i 1969. godine pokazali da mogu egzistirati "rasplinuta" stanja, odnosno stanja sa talasnom funkcijom koja se rasprostire na oblast makroskopskih dimenzija. Pored toga postoje i "vezana" stanja sa talasnom funkcijom lokalizovanom u oblastima dimenzija nešto većih od medjuatomskih rastojanja. Za datu energiju ne postoje oba stanja.

Rasplinuta stanja daju energijsku zonu slično kao kod kristala, dok lokalizovana stanja definišu energijske nivoe u blizini krajeva zona. Na taj način dobijamo sliku koja bi se mogla opisati kao slika zabranjene zone sa proširenim energijskim nivoima. Pokazano je (/57/, /58/) da se ivice provodne i valentne zone rasplinjuju na račun lokalizovanih fluktuationih stanja, čiji je spektar kvazineprekidan i distribuiran po Gauss-ovom zakonu sa gustinom stanja koja opada pri pomeranju dublje u zabranjenu zonu (slika 5.2.a). Takvo razmatranje je zasnovano na ideji o odlučujućoj ulozi bliskog uredjenja, prema kojoj su glavni faktori u energijskoj raspodeli stanja nosilaca nanelektrisanja za dati sistem, prvi koordinacioni broj i srednje medjuatomsko rastojanje /89/. Neuredjenost u strukturi dovodi do izmene i raspodele gustine stanja u konfiguraciji zona /109/.

Treba istaci da do pojave lokalizovanih stanja pored defekata povezanih sa narušavanjem periodičnosti na račun fluktuationih

deformacija potencijala, mogu dovesti primesice na bazi ugradjivanja ili zamene atoma u rešeci, zatim atom osnovne supstance u međučvorovima rešetke, dislokacije, površinska stanja i druga narušavanja strukture, karakteristična i za kristalne poluprovodnike (/59/, /134/).

Uobičajeno je da se granica izmedju delokalizovanih i lokalizovanih elektronskih stanja označava kao  $E_C$  i  $E_V$ . Kada energija nosilaca prolazi kroz graničnu vrednost, dolazi do skokovite izmene pokretljivosti  $\mu$  (slika 5.2.b), a procep te veličine se određuje kao razlika energija ( $E_C - E_V$ ).



Slika 5.2. Zavisnost gustine stanja  $N(E)$  (a) i pokretljivosti nosilaca  $\mu(E)$  (b) od energije kod amorfnih poluprovodnika.  
(c) - gustina stanja nanelektrisanih defektnih centara u procepu (pukotina) pokretljivosti saglasno modelu M - CFO

$E_F$	- Fermijev nivo
$E'_v$ , $E'_c$	- granica valentne i provodne zone poluprovodnika u kristalnom stanju
$E_v$ , $E_c$	- granice rasplinutih i lokalizovanih stanja

Na osnovu ideja N. Mott-a /136/, eksperimentalnih rezultata koji su ukazivali na veliku gustinu lokalizovanih stanja u procepu pukotina pokretljivosti ( $\sim 10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ) /191/, /215/, /216/ i postavke da se Fermijev nivo nalazi približno na sredini ovog procepa /53/, M. H. Cohen, H. Ftitzsche i S. R. Ovshinsky /27/ su predložili jedan od prvih modela energijske strukture - model CFO.

Osnovne prepostavke na kojima se bazira model, a od kojih su se neke kao ideje pojedinačno već pojavile i kod drugih autora, su:

- a) amorfni poluprovodnički materijali se ponašaju kao "sopstveni", tj. sve valentne veze atoma su zasićene /136/;
- b) u neuredjenim materijalima postoje provodna i valentna zona /60, 61/;
- c) rasplinute ivice zona imaju "repove" lokalizovanih stanja /8, 57/;
- d) lokalizovana i nelokalizovana stanja su razdvojena graničnim vrednostima energije  $E_c$  i  $E_v$  /137/;
- e) granične energije  $E_c$  i  $E_v$  ukazuju takođe na izmenu karaktera provodnosti. Naime, ispod  $E_c$ , odnosno iznad  $E_v$  transport nosilaca ima skokovit karakter, dok je iznad  $E_c$  (ispod  $E_v$ ) mehanizam prenosa analogan prenosu u zonama u kristalu /136/;
- f) neuredjenost vezana za dopunske translacione defekte zbog haotičnosti strukturne mreže, može biti čak toliko upadljiva da se "repovi" lokalizovanih stanja preklapaju (slika 5.2.c);
- g) lokalizovana stanja u "repovima" zadržavaju svoju prirodu čak i ako se preklapaju;
- h) stanja u "repovima" su lokalno neutralna kada su zauzeta za nivoe valentne zone i prazna za nivoe provodne zone.

Sa stanovišta CFO modela može se objasniti većina eksperimentalnih činjenica kod halkogenidnih stakala polazeći od hipoteze da se zbog neuredjenosti strukture "repovi" zona

prekrivaju (slika 5.2.c), mada i u toj oblasti one zadržavaju svoje specifičnosti koje su posledice njihove prirode. Zbog toga se kod halkogenidnih stakala pojavljuju suštinski nova svojstva, pošto valentni "rep" može da ima eneriju koja je viša od "repa" provodne zone i elektroni valentne zone bivaju zahvaćeni neutralnim nivoima provodne zone, tj. prelaze u stanje sa nižom energijom. Na taj način će "rep" valentne zone imati pozitivno nanelektrisana lokalizovana prazna stanja iznad Fermijevog nivoa, a "rep" provodne zone - negativno nanelektrisane nivoe popunjene elektronima /28/.

Svakako da je i prema ovakvom tumačenju provodna zona pri visokim temperaturama prazna dok je valentna u potpunosti popunjena i analogno kristalnim poluprovodnicima, u tim je uslovima provodljivost staklastog materijala minimalna.

Ako su "repovi" valentne i provodne zone asimetrični, Fermijev nivo se pomera naviše, sužavajući "rep" valentne zone i materijal sa neuredjenom strukturu dobija provodnost p-tipa.

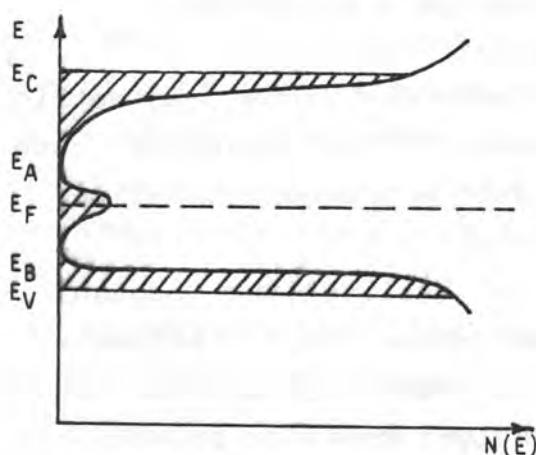
Predloženi model omogućava da se kvalitativno objasni niz eksperimentalnih rezultata, a istovremeno daje elemente za produbljivanje teorijskih postavki. Sa zadovoljavajućom tačnošću ovim modelom se može objasniti aktivacioni karakter provodnosti i njen tip, zavisnost fotoprovodnosti od frekvencije, rekombinaciono zračenje, radijaciona stabilnost, efekti jakog polja, kontaktne omske karakteristike i niz drugih pojava u amorfnim poluprovodnicima.

U modelu CFO je značajno uvodjenje pojma "pukotina pokretljivosti" (slika 5.2.b) koja je analogna zabranjenoj zoni u kristalu i kao što je već pomenuto, ograničena je energijama  $E_c$  i  $E_v$ . To je od suštinskog značaja, jer bi u realnim sistemima repovi lokalizovanih stanja u potpunosti prekrili interval  $E_c - E_v$ , tako da bi zabranjena zona, proistekla iz odsustva energijskih nivoa, bila eliminisana. Pri prolasku kroz ove granične vrednosti, pokretljivost nosilaca se menja i do hiljadu puta /29/, što je uslovljeno različitim karakterom transporta nosilaca

na elektrisanja u neuredjenim sistemima.

Medjutim, modelom CFO se ne može objasniti različit znak provodnosti koji sledi iz određivanja termo-elektromotorne sile i Hall-ovog efekta i ne postoji saglasnost sa rezultatima merenja provodnosti u promenljivim električnim poljima i njene temperaturne zavisnosti. Sam toga, interpretacija visoke transparentnosti CVS stakala u optičkom intervalu nema čvrstu osnovu u postavkama ovog modela.

E.A. Davis i N.F. Mott /35/ su izneli 1970. godine modifikaciju CFO modela koja bi pružila šire mogućnosti za interpretaciju nekih pomenutih fenomena. Naime, predložili su drugu konfiguraciju raspodele gustine stanja po energijama (slika 5.3.).



Slika 5.3.

Raspodela gustine stanja prema Davis-Mott-ovom modelu

U ovom slučaju polazna hipoteza je da u blizini sredine zabranjene energijske zone, odnosno oko sredine pukotine pokretljivosti, postoji dovoljno uska zona lokalizovanih stanja (reda veličine 0.1 eV) u kojoj je gustina stanja toliko velika da fiksira Fermijev nivo u tom energijskom području u dovoljno širokom temperaturnom intervalu.

Ova stanja potiču od defekata u strukturi (prekinute veze, primese) čiji broj zavisi od metoda dobijanja uzorka i odgreva koji potom sledi. Lokalizovana stanja izmedju  $E_C$  i  $E_A$ , a takođe izmedju  $E_B$  i  $E_V$  se interpretiraju kao fluktacioni nivoi povezani sa narušavanjem uređenja dugog dometa. Model predpostavlja postojanje realne pukotine u kojoj je gustina lokalizovanih -nivoa

praktično jednaka nuli, što sledi iz zahteva da su prvi koordinacioni broj i srednje medjuatomsko rastojanje očuvani pri prelasku materijala iz kristalnog u amorfno stanje.

Ukoliko je  $E_B - E_v < E_c - E_A$ , Fermijev nivo se pomera bliže valentnoj zoni i provodnost koja se javlja odgovara p-tipu.

Ovaj model bolje objašnjava transparenciju CVS pri energijama fotona manjim od apsorpcione granice /134/. Na postavkama ovog modela se bazira i objašnjenje mehanizma provodnosti kod amorfnih poluprovodnika pri naizmeničnoj struji i skokovite provodnosti pri jednosmernoj struji na niskim temperaturama /26/.

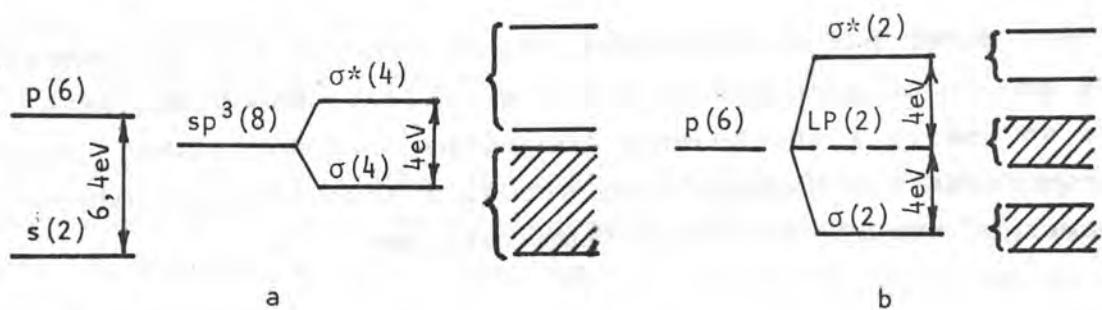
R. A. Street i N. F. Mott /177/ su 1975. godine predložili model nanelektrisanih nezasaćenih veza (model SM) da bi se interpretirali eksperimentalni podaci koji su posledica lokalizovanih elektronskih stanja u pukotini pokretljivosti nekristalnih čvrstih tela.

Takodje je interesantno gledište M. Kastner-a, D. Adler-a i H. Fritzsche-a /94/ (model KAF) koji razmatraju vezujuće orbitale atoma koji učestvuju u obrazovanju strukture i njihove medjusobne interakcije u okviru šeme dvočentričnih molekulskih orbitala. Na osnovu vrednosti energija popunjениh nivoa može se odrediti najpogodnija energijska konfiguracija. Konstrukcija modela parova sa promenljivom valencijom je omogućila hemijski ispravne postavke o strukturi defektnih centara. Ovi centri bitno utiču na mnoga svojstva stakla i amorfnih tela.

Očito je da modeli SM i KAF opisuju isti efekat i imaju identičan prilaz suštini pojave, te se u opštem smislu mogu nazvati modelom nanelektrisanih defektnih centara /94, 95, 177/.

Poznato je da se u CVS energijski spektar formira analogno spektru kod amorfnih tetraedarskih materijala (valentna i provodna zona se kod ovih sistema obrazuju na račun cepanja sp - orbitala pojedinih atoma - slika 5.4.a). Naime, kod CVS se kao valentni pojavljuju elektroni  $3p^4$  - orbitali /142/, a baš oni i formiraju

zone (slika 5.4.b), u obrazovanju kovalentnih veza kod atoma halkogena učestvuju po dva p - elektrona. Njihov koordinacioni broj je dva, a broj energijskih stanja u zonama = 2N. S druge strane, LP - zona koja je obrazovana na račun interakcije p - elektrona nesparenih u kovalentne veze (Lone Pair), ima isti broj stanja kao valentna zona, tj. 2N.



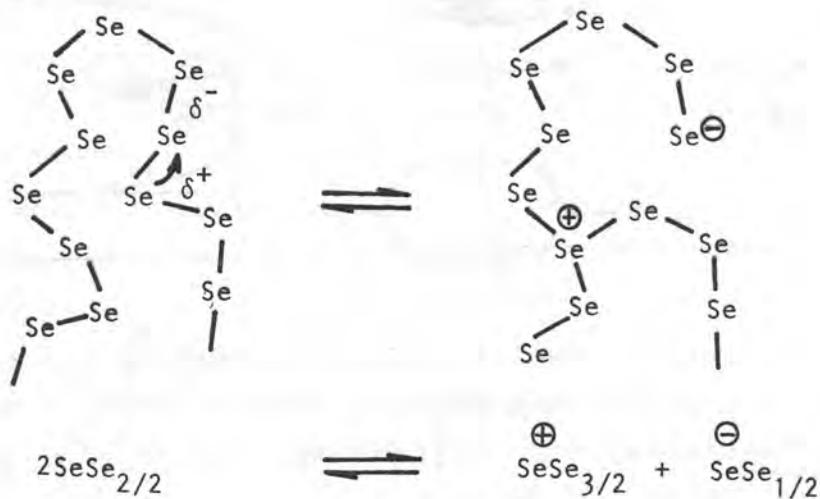
Slika 5.4. Šema formiranja energijskih zona kod tetraedarskih (a) i halkogenidnih (b) amorfnih poluprovodnika na primeru  $\alpha$ -Ge i Se po KAF modelu /95/ ( $\sigma$  - vezujuća,  $\sigma^*$  - nevezujuća, LP - bielektronska lokalizovana stanja).

Jasno je da broj stanja u provodnoj i valentnoj zoni zavisi od broja veza izmedju atoma u poluprovodniku, dok je broj LP-stanja odredjen brojem atoma halkogena. Ako u sastavu CVS dominira koncentracija halkogena, energijski spektar stanja se može prikazati šemom sa slike 5.4.b). U suprotnom, ako je u sastavu stakla halkogena manje od neke kritične veličine, Šema obrazovanja energijskih stanja je slična Šemi sa slike 5.4.a). U prvom slučaju (slika 5.4.b) LP - stanja vrše funkciju valentne zone, dok u drugom (slika 5.4.a) - predstavljaju "rep" lokalizovanih stanja valentne zone. To je bio razlog da staklasti poluprovodnici na koje se može primeniti Šema b dobiju naziv LP - poluprovodnici (Lone Pair semiconductors) /95/. U struktturnom pogledu, to su dva različita sistema koji međusobno interaguju /148/. Prvi sistem predstavlja kovalentno vezane atome u mreži stakla i daje strukturu konfiguraciju stakla; drugi je sistem LP - orbitala koje su rasporedjene u trodimenzionalnom prostoru, a interaguju sa osnovnom matricom i jedna sa drugom. Zbog neuredjenosti osnovne matrice stakla, takve LP - elektronske konfiguracije se nalaze u različitom atomskom okruženju čime se i

objašnjava formiranje "repa" lokalizovanih stanja.

Vecina LP - stanja je dvostruko zauzeta, te su dijamagnetična /3/, dok pri pobudjivanju mogu davati EPR - signal, tj. postaju paramagnetični centri /12/.

Drugi prilaz modelu nanelektrisanih defektnih centara koji su formulisali R.A. Street i N.F. Mott na osnovu P.W. Anderson-ove /5/ hipoteze polazi od sasvim razumljive konstatacije da je u halkogenidnim staklima energijski pogodnije heterolitičko raskidanje hemijskih veza (elektronski par ostaje na jednom od fragmenata) uz formiranje pozitivno i negativno nanelektrisanih defekata, nego homolitičko kidanje veza koje vodi ka nastanku centara sa nesparenim spinovima. U tom slučaju radi se o interakciji sa parom p-elektrona susednog atoma halkogena koji obrazuje most (slika 5.5).

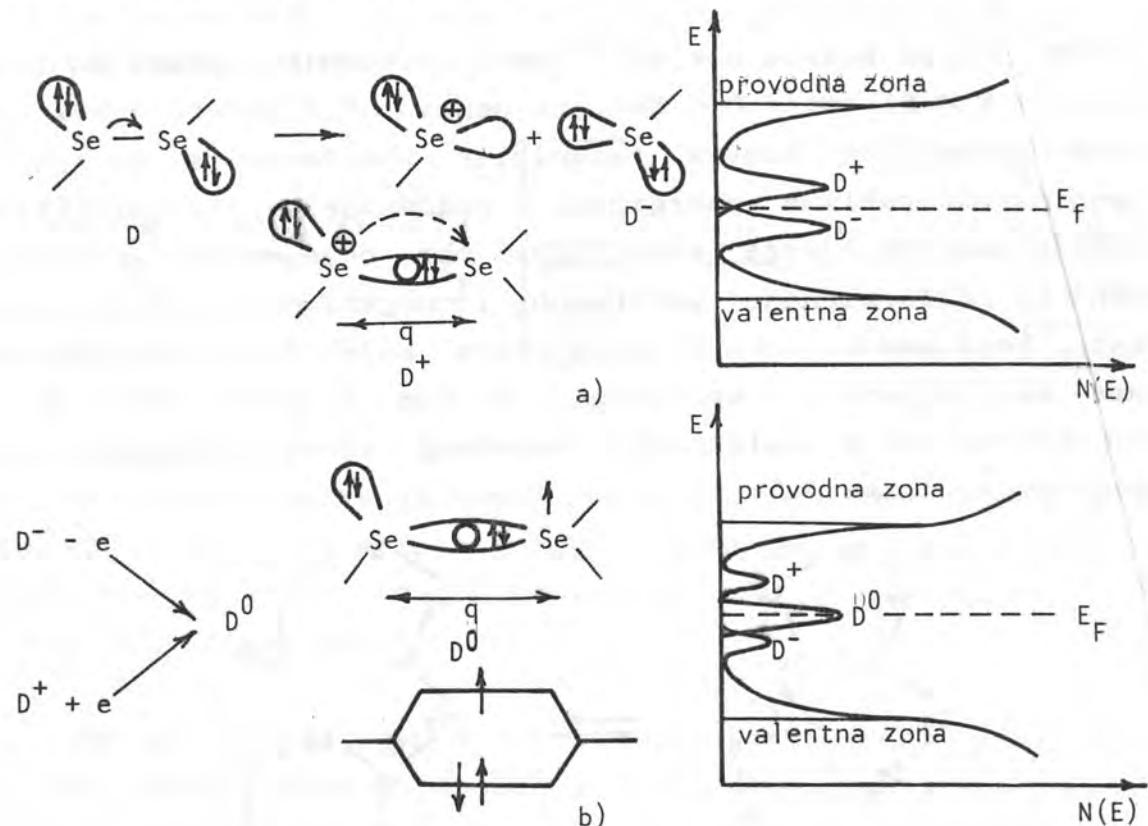


Slika 5.5. Strukturna neuredjenost u staklastom selenu /49/

Takva konfiguracija donorsko akceptorske interakcije je praćena polarizacijom i elastičnom deformacijom bliskog okruženja rešetke, kako se baš i interpretira negativna energija korelacije u teoriji hemijske veze.

Na slici 5.6. ilustrovana je šematski ova pojava na primeru selenia. Kao rezultat takve interakcije formira se vezujuće stanje analogno F - centru ili polaronu. Postojanje parova s - elektrona se zanemaruje. Cepanje terma koji je rezultat interakcije sa p - elektronima omogućuje dvostruko zauzetom vezujućem stanju duboko

unutar valentne zone da otpusti nepodeljeni par p - elektrona. Istovremeno, antivezujuće stanje ima elektronsku konfiguraciju koja se opisuje  $D^+$  - termom. Ovaj term se nalazi u zabranjenoj zoni ispod provodne (slika 5.6.a)



Slika 5.6. Obrazovanje nanelektrisanih defektnih centara  $D^+$  i  $D^-$  kao rezultat heterolitičkog kidanja veza na primeru selena (a) i obrazovanja metastabilnog neutralnog centra  $D^0$  pobudjivanjem elektrona (b) /94, 95, 138, 177/.

Pod pretpostavkom da lutajuća veza može biti zauzeta sa 0, 1 ili 2 elektrona ( $D^+$ ,  $D^0$ ,  $D^-$ , respektivno) prema MDS modelu (Mott, Davis, Street) /138, 177/ razmatra se interakcija izmedju ovih elektrona i elektrona u nelokalizovanim stanjima. Pokazano je da je defektno stanje neutralno ( $D^0$ ) samo pri pobudjivanju, a u svim drugim slučajevima je pozitivno ( $D^+$ ) ili negativno ( $D^-$ ).

Za opisivanje modela uvedeno je šest hipotetičkih nivoa za jednostruko i dvostruko zauzeti centar (slika 5.7). Nivoi A, B i C odgovaraju energijama  $E_A$ ,  $E_B$  i  $E_C$  iznad nivoa energija valentne

zone ( $E_A$  - energija optičkog pobudjivanja elektrona iz valentne zone,  $E_C$  - energija rekombinacije i  $E_B$  - energija termičkog pobudjivanja).

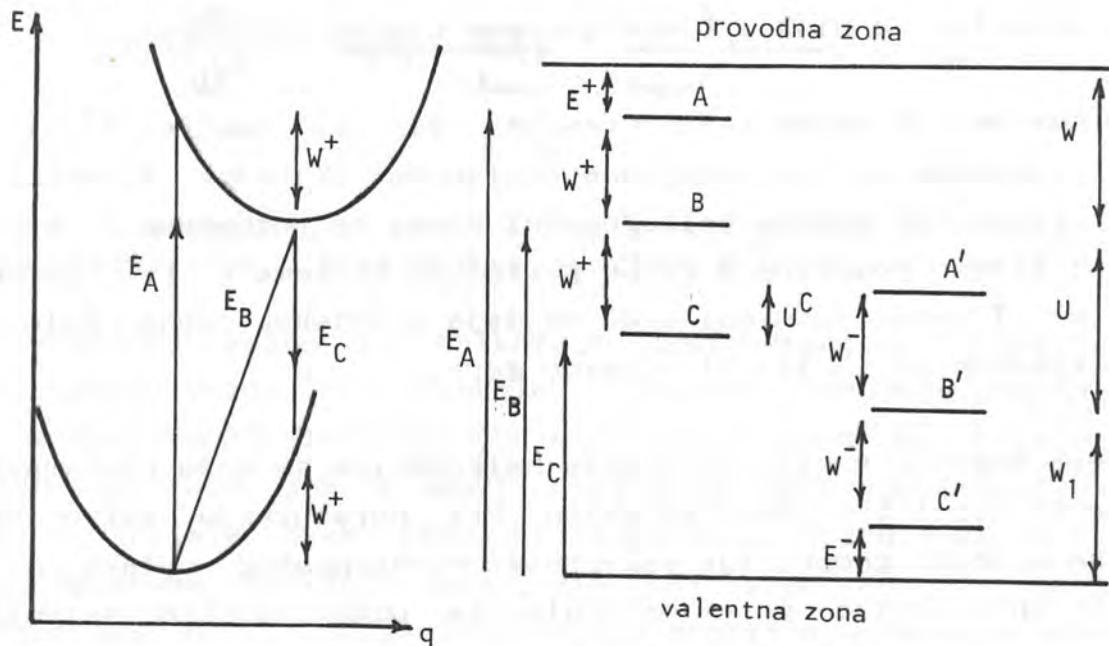
Pri tome važi:

$$E_A - E_B = E_B - E_C = W_p$$

gdje je  $W_p$  - energija "polarona".

$A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  su energijski nivoi dvostruko zauzetog centra, a datim nivoima se pripisuje nanelektrisanje na sledeći način:  $A - D^+$ ,  $C$  i  $A' - D^0$ ,  $C' - D^-$ .

$E^+$  i  $E^-$  su energije koje određuju položaj nivoa  $A$  i  $C'$  u odnosu na granice zona;  $U_C$  - stvarna (realna) korelaciona energija jednaka razlici energija elektrona u jednoelektronskom i parnoelektronskom stanju;  $U$  - vrednost efektivne korelacione energije kada se uzmu u obzir deformacije. U ovoj geometriji Fermijev nivo je "vezan" izmedju nivoa  $B$  i  $B'$  na položaju  $W_1 + U/2$  iznad valentne zone.



Slika 5.7. Prikaz osnovnih hipotetičnih ivoa u modelu MDS

Kao što je već pomenuto, kod CVS funkciju valentne zone vrše LP - stanja, te polarizacioni efekti koji se dešavaju na račun LP-

stanja kao rezultat daju velike deformacije rešetke. Naime,  $D^+$  formira jaku vezu sa najbližom LP - orbitalom zbog čega se javlja slab donor A /177/. Pri takvoj interakciji se oslobadja velika količina energija /5/, a orbitala veze elektrona se pomera duboko u valentnu zonu. Kada  $D^0$  stupa u interakciju sa LP - orbitalom zahvatajući elektron, ovaj term se transformiše u  $D^-$ , a nivo C' postaje slab akceptor.

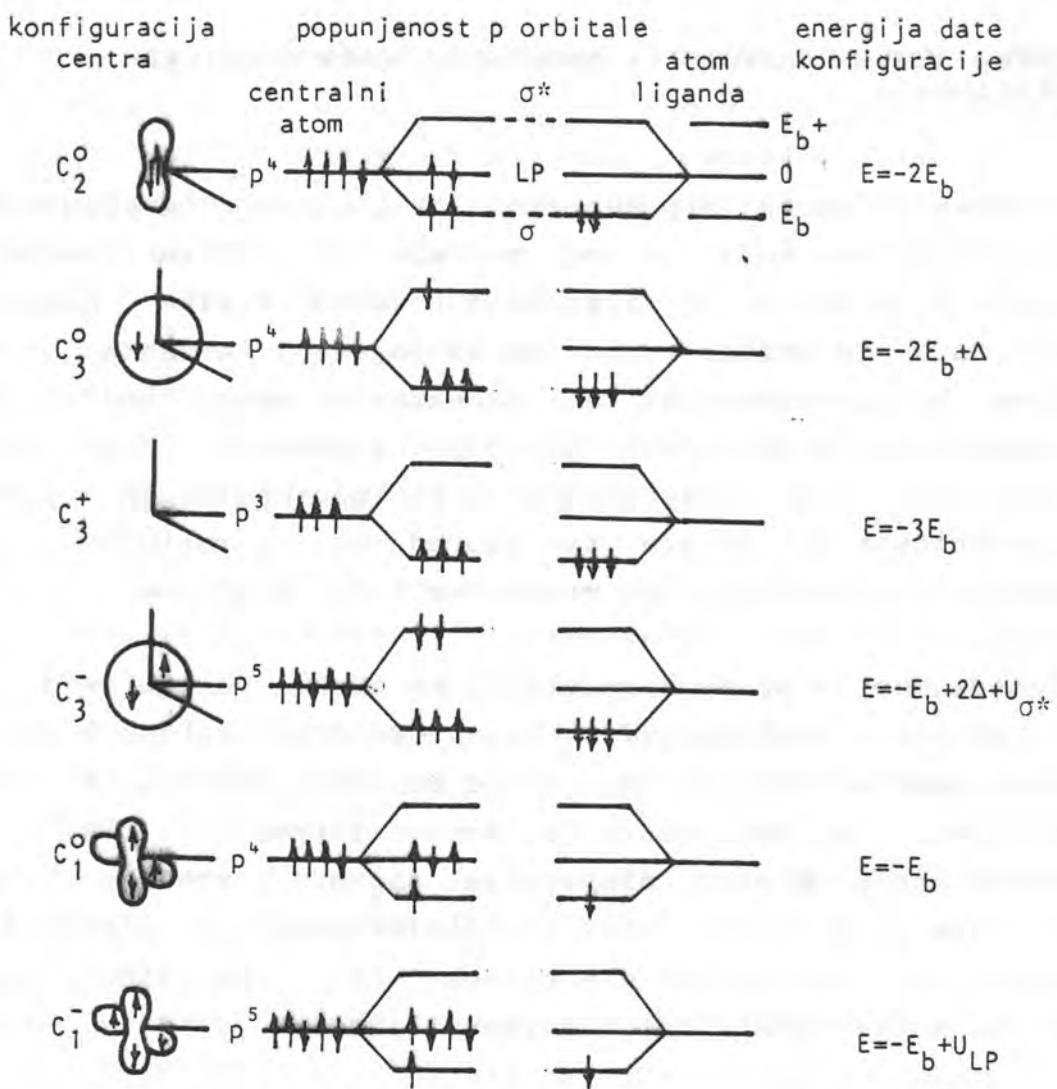
Na taj način, ako se popunjenošt lutajućih veza sa elektronima menja u saglasnosti sa reakcijom  $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$  nastaje jaka lokalna deformacija rešetke. Ona znatno utiče na energijske nivoe elektrona u lutajućim vezama što im daje svojstva F - centra ili pak, polarona.

Eksperimentalna potvrda ovog modela je usledila vec 1974. godine. Naime, na osnovu hipoteze da  $D^-$  nivoi imaju ulogu centara rekombinacije, spektri fotoluminescencije su objašnjeni kao rekombinaciona emisija preko nanelektrisanih centara /176/. U radu /138/ je pokazano da se  $D^0$  nivoi ponašaju kao aktivni paramagnetični centri stabilni na niskim temperaturama (ispod  $-200^\circ\text{C}$ ).

M. Kastner, D. Adler i H. Fritzsche /94/ su centre  $D^+$  i  $D^-$  nazvali parovima sa promenljivom valencijom (*Valence Alternation Pairs*). Prema KAF modelu halkogenidni atomi se označavaju sa C, elementi glavne podgrupe V grupe periodnog sistema - P, elementi IV grupe - T. Koordinacioni broj se daje u indeksu desno dole, a nanelektrisanje (+, - ili 0) - desno gore.

Sema mogućih vezujućih stanja halkogenida se može predstaviti kako je na slici 5.8. dato za selen. Pri obrazovanju takve šeme uzima se u obzir geometrija valentnog elektronskog oblaka datog atoma i interakcija p - orbitale sa odgovarajućim valentnim elektronima atoma selena u prvoj koordinacionoj sferi.

Sa  $C_2^0$  je označena normalna konfiguracija veze. Ostali simboli označavaju konfiguracije koje odstupaju od osnovne i predstavljaju defektna stanja koja mogu biti nanelektrisana i neutralna.



Slika 5.8. Struktura i energija različitih defektnih konfiguracija za halogeni atom u kovalentnom amorfnom poluprovodniku /94/.

U koloni kojom se prikazuje konfiguracija, prave linije reprezentuju vezujuće  $\sigma$  orbitale, "lattice"-nevezujuće orbitale, tj. parove izolovanih elektrona (LP-elektroni) koji ne učestvuju u obrazovanju veze, dok "krugovi" označavaju antivezujuće (razvezujuće  $\sigma^*$ ) orbitale. Svaki vezujući elektron se sparuje sa drugim iz susednog atoma. Energija usamljenih (LP) elektrona je uzeta za nultu energiju.  $U_{\sigma^*}$  ( $U_{LP}$ ) korelaciona energija nastala zbog prisustva dva elektrona u antivezujućem stanju ( $\sigma^*$ ), odnosno na LP-nivou, a  $\Delta$  je antivezujuća repulzivna energija.  $E_b$  označava smanjenje energije koja se oslobadja pri popunjavanju vezujućih stanja p-elektronima datog atoma (dok je drugi elektron iz atoma koji čini par u vezi).

## 6. FIZIČKO HEMIJSKA SVOJSTVA AMORFNIH POLUPROVODNIČKIH MATERIJALA

Izučavanje amorfnih poluprovodničkih sistema omogućuje da se dobiju novi podaci koji su od značaja za fiziku kondenzovane materije, a posebno za izgradnju osnova fizike neuredjenih sredina. Sa druge strane raznovrsnost pojava i efekata u takvim sistemima su interesantni sa aspekta primene kod aktivnih elektronskih i specijalnih optičkih elemenata. Ove činjenice ukazuju da je izučavanje fizičko-hemijskih osobina poluprovodničkih materijala sa neuredjenom strukturom značajno kako sa teorijske, tako i sa praktične tačke gledišta.

Uobičajeno je da se karakteristike stakla vezuju za dve opšte grupe - proste i složene /7/. Prvu grupu čine osobine koje su u relativno jednostavnoj zavisnosti od molarnog sastava, te se mogu kvantitativno proračunati - molarna zapremina ( $V$ ), indeks prelamanja ( $n$ ), glavna disperzija ( $n_F - n_C$ ), srednja vrednost koeficijenta širenja ( $\alpha$ ), dielektrična propustljivost (permeabilnost) ( $\epsilon$ ), modul elastičnosti ( $E$ ), specifični topotni kapacitet, koeficijent topotne provodljivosti.

Osobine koje su znatno osetljivije na promenu sastava svrstavaju se u drugu grupu. Njihova zavisnost od sastava je složena i često ne podleže kvantitativnoj generalizaciji. Takve karakteristike su viskoznost ( $\eta$ ), električna provodljivost ( $\sigma$ ), brzina difuzije jona, dielektrični gubici, hemijska stabilnost,透parencija ( $T$ ), tvrdoča ( $H$ ), površinski napon, kristalizaciona sposobnost. Proračun ovih veličina je moguć samo u specijalnim slučajevima i to za veoma ograničene oblasti sastava.

### 6.1. MEHANIČKA SVOJSTVA

Klasična mehanička svojstva, pre svega tvrdoča, krtost, čvrstoča (mehanička otpornost), ali i elastičnost i unutrašnje trenje su od izuzetne važnosti pri karakterizaciji određenog amorfног sistema.

Kao što je uobičajeno, elastične osobine materijala se opisuju sa tri modula elastičnosti (Youngov modul - E, modul smicanja - G, modul stišljivosti - B) i Poissonovom konstantom ( $\mu$ ). S obzirom da su uvek samo dve konstante nezavisne, najčešće se kao karakteristike stakla prikazuju E i  $\mu$ . One ulaze u izraze koji izražavaju unutrašnja naprezanja u višeslojnim staklima i u spojevima stakla sa metalima, keramikom ili drugim materijalima. Jasno je da velike vrednosti za E ograničavaju primenu određenog materijala u sistemima gde se očekuje, na primer, deformacija pri istezanju.

Staklo, kao i druga tela, ima sposobnost da apsorbuje mehaničke, u suštini, zvučne i ultrazvučne talase. Prigušenje oscilacija zavisi od sastava stakla, temperature, frekvencije oscilacija, postojanja naprezanja i nehomogenosti u staklu, a objašnjava se unutrašnjim trenjem /14/, odnosno sposobnošću sredine da se suprotstavi prostiranju mehaničkih oscilacija. Ova veličina je značajna pre svega pri korišćenju stakala kao predajne elastične sredine u ultrazvučnoj tehnici.

U okviru karakterizacije stakala u odnosu na mehaničke deformacije najčešće se obuhvata otpornost na kidanje, na sabijanje, na savijanje, uvijanje i udar.

Interesantno je istaći da specifična mehanička otpornost stakla mnogo više zavisi od dimenzija preseka uzorka, od stanja površine i režima termičke obrade (odgrev, kaljenje, termička konzervacija) nego od sastava.

Kao poseban tip mehaničke otpornosti materijala izdvaja se tvrdoča. Kod stakala se najčešće meri mikrotvrdoča. Uobičajeno je da se ovaj parametar određuje iz traga koji pri utiskivanju u staklo ostavlja dijamantska piramida ili kuglica. Ukoliko je indentor standardna kvadratna piramida sa uglom između pljosni od  $136^\circ$ , proračun mikrotvrdoće se vrši pomoću poznate formule /7/

$$H_p = \frac{18544 \cdot P}{L^2} \cdot [N/mm^2] \quad (6.1.1)$$

gde je  $P$  - opterećenje u gramima,  $L$  - dužina dijagonale u mikronima.

Ovako dobijene brojne vrednosti mikrotvrdoće zavise od kvaliteta pripremljene površine i od dužine vremenskog intervala pri utiskivanju.

Generalno se može reći da je mikrotvrdoća stakla složena funkcija, ali da relativno slabo zavisi od sastava i da se praktično, u graničnom slučaju menja najviše za faktor dva /7/. Međutim, kod halkogenida imamo nešto drugačiju situaciju jer je upadljivija razlika izmedju maksimalnih i minimalnih vrednosti u datom sistemu (Tabela 6.I.).

Vrlo često se istovremeno sa mikrotvrdoćom određuje i mikrokrtost koju karakteriše najmanje opterećenje na indentor pri kome se javljaju prve pukotine oko otiska. To znači da ukoliko je manja mikrokrtost utoliko je potrebno veće opterećenje koje izaziva naprsline.

Tabela 6.I. Fizičko-hemijski parametri nekih sistema halkogenidnih poluprovodničkih stakala /81,131,153/(d - zaprminska masa, H - mikrotvrdoća, Tg - temperatura razmekšavanja,  $E_a$  - energija aktivacije elektroprovodnosti, s - električna provodnost

sistem	$d \cdot 10^{-3}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$H \cdot 10^{-7}$ [Pa]	Tg[K]	$-\log \sigma_{273K}$ [ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$E_a$ [eV]
As-S	2.20-3.22	15-130	290-480	14.0-18.0	1.90-2.60
As-Se	4.20-4.60	40-150	310-445	12.0-14.0	1.65-2.10
As-Te	5.40-5.75	120-140	390-420	4.0-6.0	0.50-0.70
As-S-J	2.80-3.80	10-120	290-450	10.0-12.0	1.90-2.20
As-Se-J	4.25-4.80	20-130	310-440	8.0-11.0	1.70-1.90
As-Te-J	5.20-5.70	80-130	350-420	4.0-8.0	0.50-1.20
Ge-As-S	2.80-4.10	110-230	430-755	13.0-18.0	1.90-3.10
Ge-As-Se	4.40-4.65	105-240	420-680	12.0-16.0	1.56-2.05
Ge-As-Te	5.15-5.63	75-210	380-590	4.5-8.0	0.70-1.40
Ge-As-S-J	3.10-4.05	20-220	330-690	10.0-14.0	1.85-3.10
Ge-As-Se-J	4.20-4.90	30-190	380-630	8.0-13.0	1.55-2.10
Ge-As-Te-J	5.10-5.80	80-210	390-580	4.0-8.0	0.80-1.50
(Cu, Ag)-As- (S, Se, Te)-J	3.20-5.60	26-200	330-500	3.0-14.0	1.60-2.00

Viskoznost  $\eta$  je mehanička karakteristika materijala i vezana je sa trenutnim modulom smicanja  $G$  i vremenom relaksacije  $\tau$  preko Maxwell-ove jednačine /97/:

$$\eta = G \tau \quad (6.1.2)$$

Na taj način, vreme relaksacije i viskoznost određuju brzinu prostiranja različitih procesa. Trenutni modul smicanja se neznatno menja sa temperaturom pa se može smatrati da se pri promeni viskoznosti vreme relaksacije povećava ili smanjuje na isti način.

Poznato je da iz rastopa lako kristališu supstance koje u tečnom stanju imaju malu viskoznost, a koja sa hladjenjem rastopa raste relativno sporo sve do momenta kristalizacije. Visokoviskozni rastopi pri hladjenju pod određenim i strogo kontrolisanim uslovima formiraju staklo. Za te supstance viskoznost je složena funkcija temperature. Pri pothladjivanju rastopa staklo se dobija samo iz onih tečnosti čija viskoznost brzo i neprekidno raste za nekoliko redova veličine (na primer, od nekoliko do  $10^{14}$  Pa). Velike vrednosti viskoznosti u intervalu temperature kristalizacije su osnovni, mada ne i jedini faktor koji određuje sklonost rastopa da formira staklo /97/.

Za ilustraciju su u tabeli 6.II date vrednosti viskoznosti tipičnih rastopa koji kristališu (redni broj 1-5) kao i onih koji daju staklo (6-8).

Tabela 6.II. Viskoznost nekih supstanci pri temperaturi topljenja /17/

red. br.	supstanca	$T_t$ [°C]	$\eta$ [Pa]
1	Na	98	$10^{-2}$
2	Fe	1535	$7 \times 10^{-2}$
3	H <sub>2</sub> O	0	$2 \times 10^{-2}$
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	$6 \times 10^{-1}$
5	LiCl	613	$2 \times 10^{-2}$
6	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	310	$\sim 5 \times 10^5$
7	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	370	$\sim 5 \times 10^4$
8	As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	381	$\sim 10^3$

Temperaturnu zavisnost vremena relaksacije, pa prema tome i viskoziteta, kod standardnih tečnosti opisuje klasična Arrheniusova (S. A. Arrhenius) jednačina /6/:

$$\tau = \tau_0 \exp [E_\eta / RT] \quad (6.1.3)$$

odnosno

$$\eta = A \exp [E_\eta / RT] \quad (6.1.4)$$

gde je  $E_\eta$  - energija aktivacije procesa strujanja, A - konstanta.

T - apsolutna temperatura, R - Univerzalna gasna konstanta

Data jednačina napisana u vidu

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (6.1.5)$$

ukazuje na linearnu zavisnost  $\ln \eta$  od  $1/T$ . Za visoko viskozne tečnosti ova jednačina je tačna samo u vrlo uskom temperaturnom intervalu. Ponašanje takvih tečnosti bolje opisuje jednačina tipa:

$$\ln \eta = A' + \frac{B}{T^2} \quad (6.1.6)$$

uz napomenu, da se i ona može primeniti samo u oblasti iznad temperature likvidusa. Za temperature krive likvidusa i ispod nje postepeno se javlja porast odstupanja od pravolinijske zavisnosti.

U širem temperaturnom intervalu viskoznost tečnosti koje formiraju stakla može se opisati jednačinom tipa:

$$\ln \eta = A'' + \frac{B''}{T^n} \quad (6.1.7)$$

gde je  $n > 2$ . Konstante  $A''$ ,  $B''$  i  $n$  se određuju eksperimentalno za dati rastop /17, 49/.

Visoka viskoznost tečnosti koje formiraju stakla povezuje se sa prirodom međjuatomskih interakcija. Veličina energije aktivacije viskoznog strujanja odražava silu interakcije između atoma i odredjena je radom koji treba da utroši atom da bi prešao iz jednog položaja u drugi. To znači da ukoliko su slabije sile

medjuatomske interakcije tada je viskoznost materijala manja. Kod tečnosti sa izrazito usmerenim medjuatomskim silama prelazak atoma iz jednog položaja u drugi je znatno otežan što uslovljava visoke vrednosti viskoziteta. Zbog toga ovakve tečnosti pokazuju tendenciju ka formiranju stakla pri njihovom pothladjivanju. Energija koja je potrebna za prelazak atoma iz jednog položaja u drugi je slobodna energija aktivacije  $E_\eta$ . Ova veličina se smanjuje sa porastom temperature što je sasvim logična posledica obzirom da sa povećanjem temperature raste intenzitet oscilovanja atoma, a time se povećava slobodna zapremina neophodna za premeštanje atoma i  $E_\eta$  opada.

Neophodno je napomenuti da promena odnosa komponenti u sastavu stakla dovodi do promene njegove gradje, a kako je viskoznost osobina zavisna od strukture to uslovljava da ona bude nelinearna funkcija sastava sistema koji daju staklo. Zbog toga temperaturne i koncentracione zavisnosti viskoziteta mogu dati informaciju o strukturi rastopa i odgovarajućeg stakla iz sistema koji se proučava, a takodje o karakteru hemijske interakcije polaznih komponenti.

## 6.2. HEMIJSKA STABILNOST

Potreba da sistem ima visoku hemijsku stabilnost u odnosu na različite agresivne sredine je od izuzetne važnosti kod odabiranja najperspektivnijih kombinacija komponenata u staklu.

Proces razgradjivanja stakla u agresivnim tečnostima može biti tipa *rastvaranja i ispiranja (ekstrahovanja)*.

Pri rastvaranju komponente stakla prelaze u rastvor u istim odnosima u kojima su bile u staklu. Veliki broj stakala se rastvara odredjenom karakterističnom brzinom u fluorovodoničnoj kiselini ( $H_2F_2$ ) i u zagrejanim koncentrovanim rastvorima baza.

Proces ekstrahovanja karakteriše mehanizam interakcije stakla sa vodom i kiselinama, izuzimajući  $H_2F_2$ . Pri ovom procesu u rastvor pretežno prelaze odredjene komponente. Kod silikatnih

stakala to su uglavnom oksidi alkalnih i zemnoalkalnih elemenata zbog čega se na površini formira zaštitni  $\text{SiO}_2$  film ("Милиус-Гребенников" film) i proces se usporava sa vremenom /7/.

Kvantitativno se hemijska stabilnost najčešće izražava preko gubitka mase uzorka posle obrade u agresivnoj sredini za zadati vremenski interval ili selektivnim određivanjem komponenti koje su prešle u rastvor.

Za karakterizaciju hemijske stabilnosti stakla u rastvorima pri visokim temperaturama i pritiscima, pored gubitka mase, određuje se i dubina razrušenog sloja i karakter razorenog površine.

Vezano za hemijsku stabilnost može se govoriti i o procesu dekapijanja (nagrizanja), odnosno specijalnoj obradi površine čvrstog tela u cilju /203/:

- čišćenja površine uzorka, obrazovanja zadatog reljefa ili odstranjivanja površinskog sloja posle mehaničke obrade. Nagrizanje se primenjuje u pripremi svih poluprovodničkih elemenata, jer je poznato da atomi primese i nečistoća koji se nalaze na površini mogu u procesu termičke obrade da difunduju unutar uzorka što izaziva nepovratne izmene karakteristika. Pored toga, već površinske nečistoće (oksidi, metalni joni, adsorbovane primese, vodena para, defekti strukture površinskog sloja) imaju ogroman uticaj na elektrofizička svojstva poluprovodnika.

- S druge stane, proces nagrizanja se primenjuje u cilju pripreme površine za metalografska ispitivanja. U tom slučaju se kao rezultat nagrizanja javlja povećanje optičkog kontrasta izmedju različitih delova površine. Ispitivanje posledica ovog procesa pod mikroskopom (metalografski metod) omogućuje da se odredi struktura delića, njegov fazni sastav, stepen homogenosti, pojava makro- i mikrodefekta.

U zavisnosti od metoda delovanja na površinu razlikuju se nekoliko tipova procesa nagrizanja /203/:

1. Hemijsko nagrizanje - zasnovano na različitoj hemijskoj aktivnosti strukturnih komponenti u odnosu na hemijski reagens.

2. Elektrohemijsko nagrizanje - zasnovano na neravnomernom anodnom rastvaranju strukturalnih jedinica ili drugih nehomogenosti uzorka.

3. Termičko nagrizanje - zasnovano na selektivnom isparavanju sastavnih delova čvrstog tela u vakuumu ili inertnoj atmosferi pri povećanju temperature.

4. Jonsko nagrizanje - zasnovano na uklanjanju materijala sa površine uzorka pod dejstvom bombardovanja jonima. Pri tome se najpre izdvajaju atomi iz oblasti sa narušenim ili oslabljenim vezama.

5. Bojeno nagrizanje se zasniva na pojavi različite moci oksidacije faza. Faze koje se formiraju u procesu nagrizanja se razlikuju po debljinu, a to se uočava u kontrastu boja.

Halkogenidni amorfni poluprovodnici i filmovi dobijeni na njihovoј osnovi su izuzetno stabilni u vodenoj pari, uglavnom se ne rastvaraju u kiselinama /210/, a manje su stabilni na baze. Rastvorljivost stakala u rastvorima baznog tipa se dešava, uslovno, u četiri uzastopna stadijuma /145/:

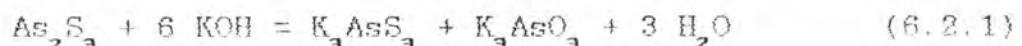
- dovodenje rastvarača na površinu materijala koji se rastvara;
- interakcija rastvarača sa površinskim slojem uzorka; najčešće se radi o procesu jednosmerne solvatacije jona, molekula ili strukturalnih jedinica koji su rasporedjeni na površini;
- prelazak ovako dobijenih jedinica u tečnu fazu;
- odvodjenje rastvorenog materijala duboko u rastvor.

Ukoliko se radi o CVS, rastvorljivost ne određuju procesi difuzije, tj. četvrta faza. Ovo potvrđuje činjenica da na brzinu rastvorljivosti veoma slabo utiče mešanje rastvora /145/. Rastvaranje CVS u bazama se određuje, u osnovi, brzinom heterogene hemijske reakcije na površini uzorka.

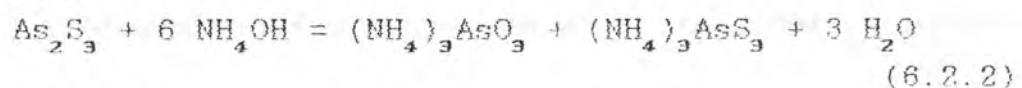
Konkretno, za amorfne dvokomponentne sisteme  $As_2S_3$  i  $As_2Se_3$  je utvrđeno da imaju polimernu lančanu strukturu /82, 154/. Zato je prva etapa rastvaranja očito vezana za kidanje polimernih veza - S(Se) - As < i izdvajanje iz polimernog molekula strukturalnog prstena - S - As <  $\overset{S}{\underset{S}{\longrightarrow}}$  As - , koji i stupa u hemijsku reakciju

sa molekulima baznih rastvora. Mehanizam rastvaranja  $\text{As}_2\text{S}_3$  i  $\text{As}_2\text{Se}_3$  u baznim rastvorima se vezuje za sposobnost atoma As, S i Se da formiraju anjone promenljivog sastava kao što su:  $[\text{AsO}_3]^{3-}$ ,  $[\text{AsS}]^{3-}$ ,  $[\text{AsO}_3\text{S}]^{3-}$ ,  $[\text{AsO}_2\text{S}_2]^{3-}$ ,  $[\text{AsS}_4]^{3-}$ ,  $[\text{AsOS}_3]^{3-}$ ,  $[\text{SeO}_3]^{3-}$  i drugi /200/. Generalno se rastvaranje  $\text{As}_2\text{S}_3$ , odnosno  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , u baznim rastvorima može predstaviti sledećim jednačinama hemijskih reakcija:

a) u bazama



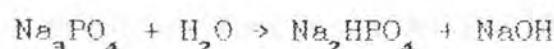
b) u amonijaku



c) u sulfidima alkalnih metala



Značajno je ukazati na to da se u rastvorima soli alkalnih metala rastvaranje CVS vrši po mehanizmu interakcije sa bazom. Naime, te soli su veoma podložne hidrolizи, a kao produkt procesa hidrolize javlja se baza. Na primer, u vodenom rastvoru natrijum fosfata odvija se hidroliza:



i formirana baza stupa u reakciju sa  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Za efikasno rastvaranje CVS potrebna je konstantna koncentracija baze u rastvoru. U tu svrhu se koriste buferski rastvori (smese soli alkalnih metala i slabih kiselina). Optimalna koncentracija jona  $\text{OH}^-$  je pri vrednosti pH = 11.6-12.0 /200/.

Na kraju treba istaći da su za praktičnu primenu halogenidnih stakala u aparaturama, a posebno u aparaturama za optičku obradu informacija, potrebni materijali sa povišenom hemijskom stabilnošću u odnosu na spoljašnju sredinu - vlagu, kiseline, baze. Međutim, veoma je važna i činjenica da se pri korišćenju CVS filmova za amplitudno-fazni zapis optičkih

informacija javlja mogućnost pojačavanja dobijenog kontrasta metodom hemijskog dekapiranja. Istraživanja pokazuju da se to postiže u slučajevima kada su ispunjeni uslovi /200/

$$v/v_e > \alpha_e/\alpha \quad (6.2.4)$$

gde su  $v_e$ ,  $v$  i  $\alpha_e$ ,  $\alpha$  – brzina rastvaranja i koeficijent apsorpcije eksponiranog i neeksponiranog dela CVS filma, respektivno.

Za filmove sa pozitivnim karakterom fotozapisa analogno pojačanje je mogućno ako je

$$v_e/v > \alpha/\alpha_e \quad (6.2.5)$$

Mada još uvek nije u potpunosti izučen mehanizam selektivnog rastvaranja CVS filmova, prema literaturnim podacima /106/ može se predpostaviti da u baznim rastvorima dolazi do raskidanja kovalentnih veza i obrazovanja novih jedinjenja (jednačine 6.2.1 – 6.2.3). S tim u vezi je i pretpostavka da izmena energije kovalentnih veza izazvana osvetljavanjem filma /111, 144/ dovodi do izmene rastvorljivosti. Niz organskih rastvora deluju na medjumolekulske veze obrazujući makromolekule halkogenida sa molekulskom težinom  $M \sim 10^5$  /24/ koji se vezuju i obavijaju molekulima rastvarača. Izmene medjumolekulske komponenti veza u CVS pod dejstvom osvetljenja koje se potvrđuju eksperimentalnim podacima fotoindukovanih izmena temperature razmekšavanja /103/, mikrotvrdoće /104/, zapremine /66/, izazivaju i izmene rastvorljivosti /83/.

Pri osvetljavanju CVS – filmova izmene kovalentnih i medjumolekularnih veza su povezane (u prvom ciklusu zapisa – o čemu će kasnije biti više rečeno) sa obrazovanjem novog polimernog "rama". Pretpostavlja se da ne postoje takvi selektivni rastvarači koji bi delovali samo na određeni tip veza. Zato se pri izmeni sastava stakla, uslova njegovog dobijanja i vrste rastvarača može dobiti kako pozitivan tako i negativan karakter rastvaranja sa različitom selektivnošću i mogućim prelazom od jednog na drugi tip

rastvorljivosti.

U tabeli 6.III su prikazani rezultati delovanja baznog rastvora na stakla dvokomponentnih sistema, na sobnoj temperaturi /200/.

Tabela 6.III

• Osnovni parametri rastvaranja halkogenidnih filmova sistema As - S i As - Se u 0.1 N KOH /200/

r. br.	sastav	v( $\mu\text{m/s}$ )	$v_e$ ( $\mu\text{m/s}$ )	$\gamma$	$\beta$	k	karakter rastvorljivosti
1	As <sub>20</sub> S <sub>80</sub>	0.050	0.050	1	0	1.05	-
2	As <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	0.030	0.025	1.2	1.16	1.33	-
3	As <sub>40</sub> S <sub>60</sub>	0.025	0.0125	2	0.5	1.48	-
4	As <sub>43</sub> S <sub>57</sub>	0.016	0.0055	3	0.66	3.1	-
5	As <sub>30</sub> Se <sub>70</sub>	0.225	0.150	1.5	0.33	1.4	-
6	As <sub>40</sub> Se <sub>60</sub>	0.15	0.09	1.7	0.42	3.4	-
7	As <sub>50</sub> Se <sub>50</sub>	0.0367	0.0730	2	0.67	4.5	+
8	As <sub>60</sub> Se <sub>40</sub>	0.00167	0.0025	1.64	0.38	6	+

( $\gamma$  - selektivna rastvorljivost, parametar koji predstavlja odnos brzine rastvaranja neosvetljenog i osvetljenog delica filma

$$\gamma = v/v_e \quad (6.2.6)$$

$\beta$  - udeo nerastvorenog filma

$$\beta = (\gamma-1)/\gamma \quad (6.2.7)$$

k - kontrast slike na odgovarajućoj talasnoj dužini

( $\lambda = 0.48 \mu\text{m}$  za As-S,  $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$  za As-Se),

dok tip " - " označava da se brže rastvara neosvetljeni, a tip " + " osvetljeni deo filma).

Treba istaci da zajedno sa iznalašenjem sastava filma koji poseduje optimalne fotoosetljive parametre, izuzetno je značajan i izbor prihvaljivog rastvarača u cilju obezbeđivanja visokog kvaliteta tretirane površine. U tom cilju su vršena ispitivanja sa nizom organskih i neorganskih rastvarača /125, 200/, a tabela 6.IV

ilustruje dobijene rezultate.

Tabela 6.IV

Parametri selektivnog rastvaranja filmova As-S  
(redni broj 1 - 11) i As-Se (12 - 20) /200/

r.br.	sastav rastvarača	temperatura rastvaranja [K]	$v_e$ [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]	$v$ [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]	$\gamma$	$\beta$	karakter rastvorljivosti
1.	KOH (10%)	295	0.15	0.064	2.3	0.57	+
2.	$\text{C}_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$	295	0.0071	0.0036	5	0.8	+
3.	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{H}$	343	0.0429	0.086	2	0.5	-
4.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	353	0.0396	0.04904	1.1	0.09	-
5.	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{H}$	363	0.00858	0.014	1.3	0.27	-
6.	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	353	0.0206	0.0228	1.1	0.09	-
7.	$\text{CH}_3\text{H}_2$	363	0.0007	/	/	/	/
8.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	323	0.0007	/	/	/	/
9.	$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$	363	0.0007	/	/	/	/
10.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$	295	0.0034	0.017	5	0.8	-
11.	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$	295	0.0049	0.0412	8	0.88	-
12.	KOH (1M u $\text{H}_2\text{O}$ )	295	1	2	2	0.5	-
13.	$\text{Na}_2\text{S}(1\text{M u H}_2\text{O})$	298	0.03	0.006	5	0.8	+
14.	$\text{Na}_2\text{CO}_3(1\text{M u H}_2\text{O})$	295	0.3	0.17	1.8	0.44	+
15.	$\text{Na}_3\text{PO}_4(1\text{M u H}_2\text{O})$	295	0.03	0.03	1	/	/
16.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	363	0.0007	/	/	/	/
17.	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}(33\%)$	293	0.0067	0.0045	1.5	0.3	+
18.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}(100\%)$	293	/	0.001	/	/	/
19.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2(100\%)$	295	4	0.8	5	0.8	+
20.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$	295	0.001	0.06	60	0.98	-

Na kraju se može naglasiti da ispitivanja temperaturne zavisnosti brzine rastvaranja  $v$  omogućuju da se izračuna aktivaciona energija rastvaranja  $E_A$  i predeksponencijalni statistički množitelj  $C_e$  koji figurise u empirijskom izrazu /83/:

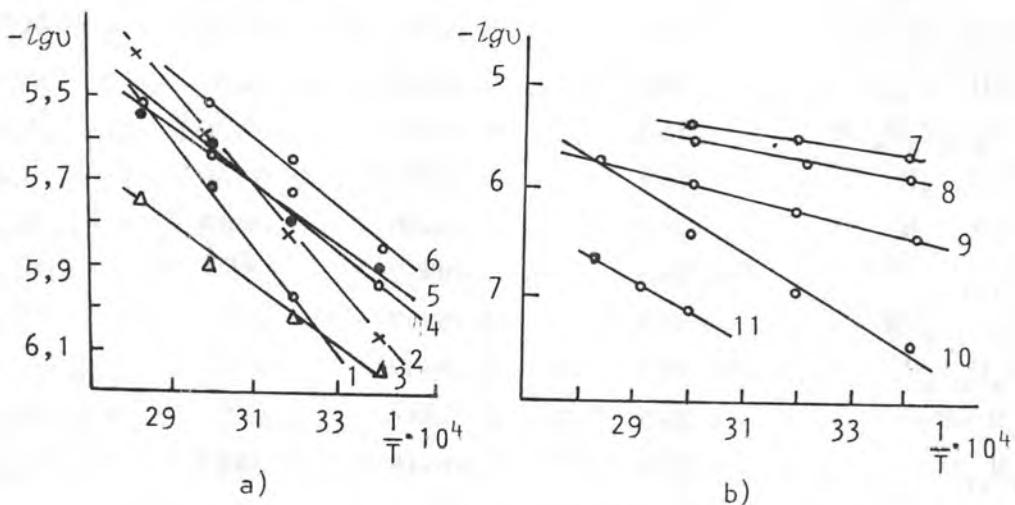
$$v = C_e \exp(-E_A/RT) \quad (6.2.8)$$

gde je  $T$  - absolutna temperatura, a  $R$  - univerzalna gasna konstanta.

Na slici 6.2.1 su grafički prikazani rezultati ispitivanja temperaturne zavisnosti brzine rastvaranja u saglasnosti sa izrazom

$$\log v = -\frac{A}{T} + B \quad (6.2.9)$$

gde su  $A$  i  $B$  konstante rastvaranja.



Slika 6.2.1. Temperaturna zavisnost brzine rastvaranja stakla  $v$  [mol/cm<sup>2</sup>·s] sistema As-Se-J (a) i Cu-As-Se-J (b) u 2N rastvoru KOH /83/

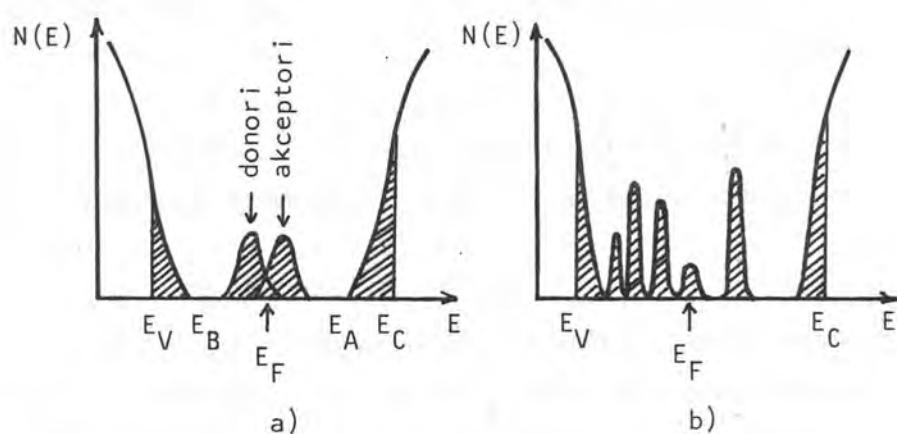
(kriva 1 -  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ ; 2 -  $\text{As}_{38}\text{Se}_{54}\text{J}_8$ ; 3 -  $\text{As}_{37}\text{Se}_{48}\text{J}_{15}$ ;  
4 -  $\text{As}_{35}\text{Se}_{42}\text{J}_{23}$ ; 5 -  $\text{As}_{33}\text{Se}_{33}\text{J}_{33}$ ; 6 -  $\text{As}_{25}\text{J}_{75}$ ;  
7 -  $\text{As}_{37}\text{Se}_{42}\text{J}_{15}$ ; 8 -  $\text{Cu}_5\text{As}_{35}\text{Se}_{40}\text{J}_{14}$   
9 -  $\text{Cu}_{10}\text{As}_{33}\text{Se}_{44}\text{J}_{13}$ ; 10 -  $\text{Cu}_{15}\text{As}_{31}\text{Se}_{42}\text{J}_{12}$ ;  
11 -  $\text{Cu}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{38}\text{J}_{12}$ ;

### 6.3. TEMPERATURNA ZAVISNOST ELEKTRICNE PROVODNOSTI AMORFNIH POLUPROVODNIKA

Zbog nesavršenosti realnih amorfnih materijala - primese, slobodne veze (tačasti defekti) ili mikropore, javljaju se primesni nivoi (slika 5.3) čija gustina zavisi od uslova sinteze

(naparavanja). Kod halkogenidnih stakala ta stanja, po pravilu, ne učestvuju u provodjenju jednosmerne struje pri temperaturama na kojima se mogu vršiti merenja. Istovremeno, Fermijev nivo u širokom temperaturnom intervalu ostaje "pričvršćeni" u blizini sredine zabranjene zone.

Gustina elektronskih stanja za "realno" staklo sa defektnim stanjima proisteklih iz defekata koji se mogu javiti i kao donor i kao akceptor prikazana je na slici 6.3.1.



Slika 6.3.1. Raspodela gustine stanja amorfnih poluprovodnika /19/  
 a) prema modifikovanom Davis-Mott-ovom modelu,  
 b) za "realno" staklo sa defektnim stanjima.

### 6.3.1. Temperaturna zavisnost elektropropodnosti amorfnih poluprovodnika kod jednosmerne struje

U skladu sa teorijskim modelima zonskih struktura amorfnih tela i odgovarajućim modelima gustine stanja (poglavlje br.5) kod ovakvih poluprovodnika temperaturna zavisnost provodnosti kod jednosmerne struje se mora vezati za jedan od sledećih mehanizama:

- prenos nanelektrisanja po delokalizovanim stanjima u provodnoj zoni ( $E > E_C$ ) i u valentnoj zoni ( $E < E_V$ ),
- preskok nosilaca medju lokalizovanim stanjima u repovima zona ( $E_C - E_A$ ) i ( $E_B - E_V$ ), i
- preskok nosilaca medju lokalizovanim stanjima koja leže u zo-

nama blizu Fermijevog nivoa.

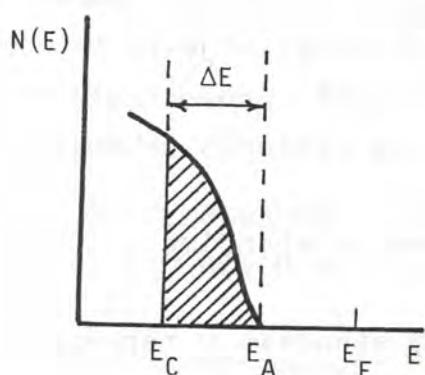
Pre nego što se ukratko prikažu osnovne karakteristike svakog od ova tri tipa prenosa nanelektrisanja, treba imati u vidu da su pojave lokalizovanih stanja u realnim halkogenidnim poluprovodnicima *sopstvenog* karaktera, jer je neuredjenost i bližeg reda karakteristična. Ona ne mora biti istog tipa: promene valentnih uglova (kod Si), promene dužine kovalentne veze ili varijacije gustine materijala. Pretpostavlja se da je oblast lokalizovanog stanja približno  $0.1 - 0.3$  eV (ili čak manje za neke materijale) /109/.

Jasno je da u zavisnosti od toga koji elektroni učestvuju u mehanizmu provodjenja, mora biti i drugačiji pristup u analitičkom tretmanu.

I. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti koja potiče od nosilaca nanelektrisanja pobudjenih sa "kraja pokretljivosti" (slika 6.3.2) u nelokalizovana (rasplimuta) stanja sa energijama  $E_c$  ili  $E_v$ , opisuje se funkcijom /109/

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( - \frac{E_c - E_F}{kT} \right) \quad (6.3.1)$$

gde je  $k$  - Boltmanova konstanta,  $T$  - apsolutna temperatura, a predeksponencijalni faktor  $\sigma_0$  za većinu materijala ima vrednosti između  $100$  i  $500 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  /134/. Veličina  $E_c = E_C - E_F$  (ili  $E_F - E_v$ ) je energija aktivacije.



Slika 6.3.2. "Kraj pokretljivosti" -deo energije ( $\Delta E$ ) koji odvaja lokalizovana od nelokalizovana stanja

Ukoliko je  $(E_c - E_F)$  linearna funkcija od  $T$  u nadatom temperaturnom intervalu, grafik  $\ln \sigma$  od  $1/T$  je prava linija. U tom slučaju se može napisati

$$E_c - E_F = E_a - \gamma T \quad (6.3.2)$$

pa je nagib zavisnosti  $\ln \sigma = f(1/T)$  jednak  $E_a/k$ , a presek sa ordinatom daje  $\sigma_0 \exp(\gamma/k)$ . U izrazu (6.3.2) je  $E_a$  aktivaciona energija pri  $T = 0K$ , a  $\gamma$  - temperaturski koeficijent aktivacione energije. Ovaj vid provodnosti dominira pri višim temperaturama i pri malim vrednostima  $E_a$ .

II. Prenos vezanih nosilaca pobudjenih u lokalizovanim stanjima na ivicama zona, tj. blizu  $E_A$  ili  $E_B$  se opisuje funkcijom koja ukazuje da provodnost ima skokovit karakter /109/:

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_A - E_F + \Delta W_1}{kT}\right) \quad (6.3.3)$$

gde je  $\Delta W_1$  - aktivaciona energija skoka, a  $E_A$  - energija kraja zone, uz pretpostavku da se provodnost realizuje elektronima.

Mada  $\Delta W_1$  mora opadati sa temperaturom, jer provodnost ima skokovit karakter sa promenom dužine skoka, linearna zavisnost  $\ln \sigma = f(1/T)$  se približno očuvava pošto opredeljujuću ulogu ima koeficijent  $\sigma_1$ . Naime, iako su procene za  $\sigma_1$  problematične, polazeći od činjenice da je manja gustina stanja u blizini  $E_A$ , a i manja pokretljivost nosilaca, očekuje se da je  $\sigma_1$  za nekoliko reda veličine manje od  $\sigma_0$  ( $10^2 - 10^4$  puta manje, /134/).

III. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti koja je uslovljena prelazima nosilaca nanelektrisanja medju lokalizovanim stanjima blizu Fermijevog nivoa je /134/:

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left(-\frac{\Delta W_2}{kT}\right) \quad (6.3.4)$$

gde je  $\sigma_2 \leq \sigma_1$ , a energija aktivacije skoka  $\Delta W_2$ . Vrednost energije  $\Delta W_2$  približno odgovara polusirini zone lokalizovanih stanja ( $\Delta W_2 \approx 0.1$  eV, /134/).

Zavisnost  $\ln \sigma$  od  $1/T$  će imati oblik prave samo ako se preskoci dešavaju izmedju najbližih suseda. Snišavanjem temperature raste verovatnoća tunelovanja nosilaca nanelektrisanja prema udaljenim centrima čije su energije bliže energiji centra koji je zauzet nosiocem pa se veličina  $\Delta W_z$  smanjuje.

Pri niskim temperaturama, kada je  $kT$  manje od širine zone lokalizovanih stanja preskoci medju bližim susedima se ne javljaju, i pri dovoljno niskoj temperaturi može se očekivati provodljivost putem skoka promenljive dužine /134/.

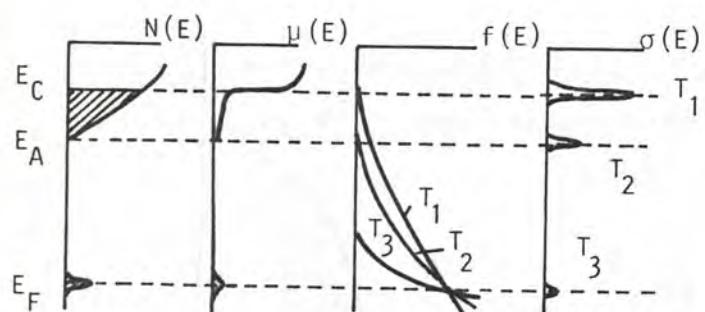
$$\ln \sigma = A - B T^{-1/4} \quad (6.3.5)$$

Ukupna provodljivost, uračunavajući sve nabrojane mehanizme, može se predstaviti integralom po svim energijskim stanjima elektrona. Ako se smatra da se stanje sa energijom iznad  $E_F$  opisuje Boltzmann-ovom raspodelom, onda je

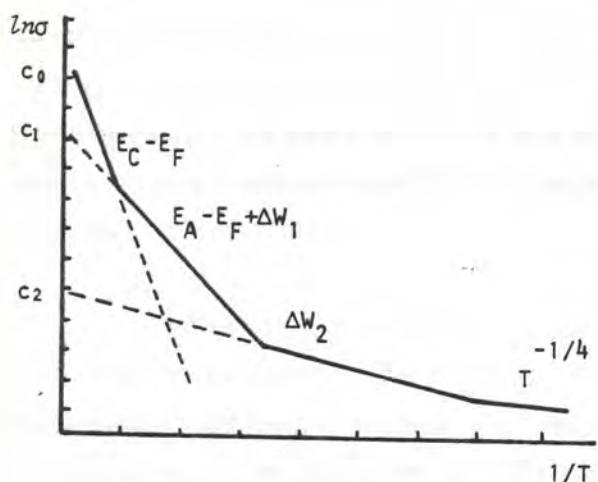
$$\sigma = \int \sigma(E) dE = e \int N(E) \mu(E) f(E) dE \quad (6.3.6)$$

gde je  $f(E)$  – Boltzmann-ova funkcija raspodele.

Na slici 6.3.3 su prikazane zavisnosti  $N(E)$ ,  $\mu(E)$ ,  $f(E)$  i  $\sigma(E)$  na različitim temperaturama, a na slici 6.3.4 opšti karakter zavisnosti  $\ln \sigma$  od  $1/T$  pri učešću svih nabrojanih procesa prenosa nanelektrisanja.



Slika 6.3.3. Uticaj temperature na karakter provodnosti /134/ ( $T_1 > T_2 > T_3$ )



Slika 6.3.4. Očekivana temperaturna zavisnost ukupne provodnosti na osnovu modela na slici 6.3.3 /134/.

### 6.3.2. Provodnost kod naizmenične struje

I. Provodjenje realizovano nosiocima pobudjenim u nelokalizovana stanja u blizini  $E_c$  ili  $E_v$  opisuje frekventna zavisnost /134/:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1+\omega^2\tau^2} \quad (6.3.7)$$

Vreme relaksacije  $\tau$  je veoma malo ( $\tau \sim 10^{-15}$  s), pa se apsorpcija na slobodnim nosiocima za koje je  $\sigma(\omega) \sim \omega^{-2}$  javlja tek pri frekvencijama iznad  $10^{15}$  Hz /134/. To odgovara energiji fotona koja karakteriše apsorpcionu granicu CVS.

II. Frekventna zavisnost provodljivosti preko nosilaca pobudjenim u lokalizovana stanja blizu krajeva valentne ili provodne zone je /134/:

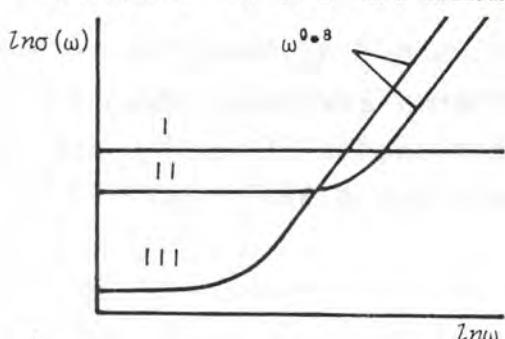
$$\sigma \sim \omega [ \ln (\nu_{ph}/\omega) ]^4 \quad (6.3.8)$$

odnosno  $\sigma \sim \omega^{0.8}$  za  $\omega \ll \nu_{ph}$

III. Najuopštenije se može reći da skokovit prenos nosiocima sa energijama blizu Fermijevog nivoa (uz pretpostavku da je gustina stanja  $N(E_F)$  konačna) zavisi od frekvencije na isti način kako je to prikazano za prethodni mehanizam. Međutim, ovde se ne javlja eksponencijalna zavisnost od temperature, nego u zavisnosti od temperaturnog opsega je proporcionalna sa  $T$ , ili čak

nezavisna.

Grafički su sva tri mehanizma ilustrovana na slici 6.3.5



Slika 6.3.5. Frekventna zavisnost elektroprovodnosti

Na kraju treba istaći i dve vrlo važne osobine amorfnih poluprovodnika koje su posledice specifične strukture energijskog spektra. Prva je nemogućnost promene veličine i tipa provodnosti legiranjem. Ovo je posledica činjenice da se amorfni poluprovodnik uvek ponaša kao sistem sa zasićenim vezama, pa dodavanje atoma sa različitim valencom, po pravilu, ne izaziva značajnu promenu provodnosti. Neki podaci ukazuju na to da strukturni defekti u ovakvim materijalima utiču na provodnost znatno više nego primeće.

Druga karakteristika koja amorfne poluprovodnike toliko čini specifičnim u poređenju sa kristalnim, je da je energija aktivacije elektroprovodnosti u intervalu temperatura bliskih sobnoj približno jednaka energiji fotonu koja odgovara pragu značajne optičke apsorpcije.

#### 6.4. OPTICKA SVOJSTVA AMORFNIH MATERIJALA

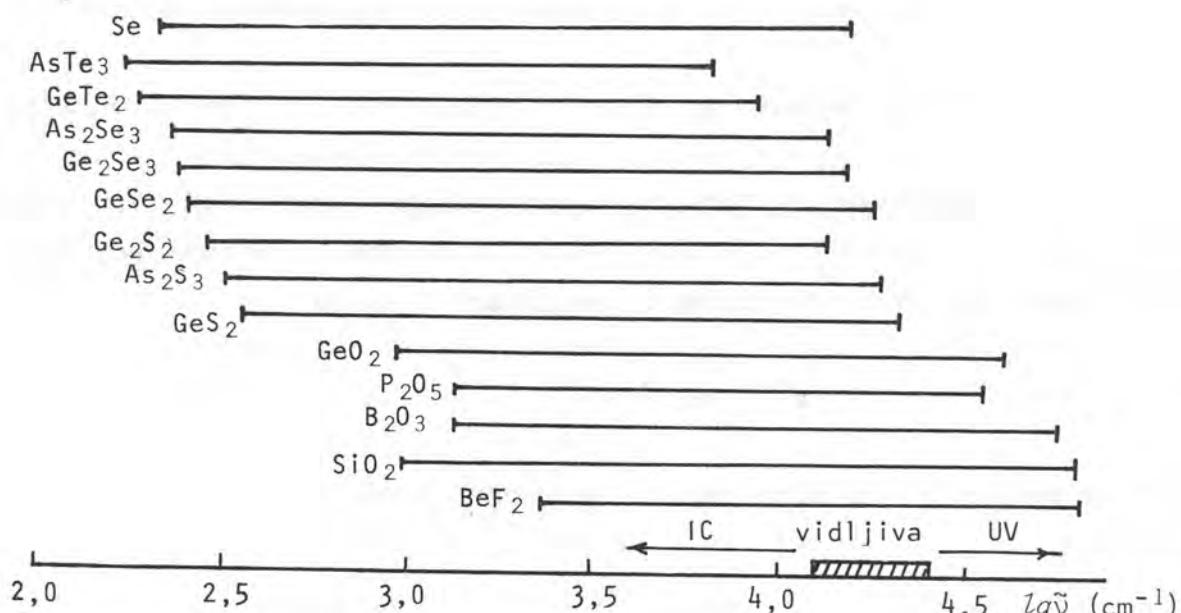
Vrlo veliki aplikativni značaj amorfnih materijala, a posebno halogenidnih stakala kao optičkih elemenata zasnovan je pre svega na karakteristikama osnovnih optičkih parametara – apsorpcionog koeficijenta  $\alpha$ , koeficijenta refleksije  $R$  i indeksa prelamanja  $n$ .

Neosporni eksperimentalni rezultati su ukazali na visoku transparenciju u vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra i relativno lako dobijanje optičkih sredina sa zadatim vrednostima indeksa prelamanja i njegove disperzije /49/.

Dugotalasnu granicu intervala optičke propustljivosti izaziva apsorpcija vezana za kombinovane i složene oscilacije (višefononska apsorpcija) u grupama bliskog okruženja. Pri daljem povećavanju talasnih dužina počinje kontinualni spektar fononske apsorpcije kao posledica neuredjene strukture stakla (odsustvo daljeg uredjenja).

U oblasti kratkih talasnih dužina granicu transparentnog intervala predstavlja apsorpcija do koje dolazi pri prelazima elektrona iz valentne u provodnu zonu. Ova kratkotalasna granica transparencije naziva se *apsorpcionom granicom* (apsorpcioni kraj ili ivica) i odgovara optičkoj širini zabranjene zone /49/.

Ukoliko se izvrši komparacija izmedju klasičnih oksidnih i halkogenidnih stakala, na osnovu literaturnih podataka može se kod CVS uočiti pomeranje intervala optičke propustljivosti ka infracrvenoj oblasti spektra (slika 6.4.1), odgovarajuće smanjenje širine zabranjene zone i povećanje elektroprovodnosti /49/.



Slika 6.4.1. Interval optičke propustljivosti za tipična stakla /49/ (kratkotalasna granica je odredjena za vrednost  $\alpha=10^4 \text{ cm}^{-1}$  dugotalasna - trakom u karakterističnom vibracionom spektru za najveću vrednost  $\tilde{\nu}$ )

Značajno je istaći da ozračivanje halkogenidnih stakala svetlošću čija je talasna dužina u blizini apsorpcione granice, može da izazove različite efekte - fotoprovodnost, fotoluminescenciju (posledica postojanja lokalizovanih nivoa defekata u zabranjenoj zoni), fotohemiske reakcije, fotostrukturne transformacije i slično.

#### 6. 4. 1. Apsorpcija i transparencija

U opštem slučaju prostiranje elektromagnetskog zračenja kroz poluprovodnik zavisi od njegove strukture i sastava, a i od temperature i pritiska, pa i od priloženog električnog i magnetnog polja. Merenja tih efekata u kristalnim poluprovodnicima daju informaciju o zonskoj strukturi i energijskim nivoima. Osnovne formule za proračun indeksa prelamanja i apsorpcije kao i odnosi između koeficijenta refleksije i transparencije, mogu se, uz eventualne korekcije, primenjivati i u amorfnim sistemima.

Jednodimenziona jednačina ravnog elektromagnetskog talasa koji se prostire kroz materijal u pravcu x-ose ima oblik /173/:

$$\Psi = C \exp [2\pi i \nu (t - \frac{n^* x}{c})] \quad (6.4.1)$$

gde je  $\nu$  frekvencija talasa, a  $c$  brzina svetlosti u vakuumu. Velicina  $n^*$  predstavlja kompleksni indeks prelamanja koji se može napisati preko realnog i imaginarnog dela kao

$$n^* = n(1-ik) \quad (6.4.2)$$

Na taj način se talasna funkcija može transformisati u sledeći oblik:

$$\Psi = C \exp (-\frac{2\pi\nu nkx}{c}) \exp [2\pi i \nu (t - \frac{nx}{c})] \quad (6.4.3)$$

Odnos  $c/n$  predstavlja faznu brzinu  $v$ , a  $c/\nu n$  je talasna dužina  $\lambda$ , pa talasna funkcija postaje:

$$\Psi = C \exp (-\frac{\alpha x}{2}) \exp [2\pi i \nu (t - \frac{x}{v})] \quad (6.4.4)$$

Veličina  $\alpha$  naziva se koeficijent apsorpcije

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{4\pi nk}{\lambda_0} \quad (6.4.5)$$

gde je  $\lambda_0$  talasna dužina u vakuumu pri frekvenciji  $\nu$ . Veličina  $k$  se obično naziva indeks apsorpcije.

Na osnovu relacija klasične teorije elektromagnetizma koeficijent apsorpcije se može povezati sa dielektričnom propustljivošću  $\epsilon$  i električnom provodljivošću  $\sigma$ . Pošto je

$$\epsilon = n^2(1 - k^2) \quad \text{i} \quad \sigma = 4\pi n^2 k \nu \epsilon_0 \quad (6.4.6)$$

dobija se da je

$$\alpha = \frac{\sigma}{n^2 \lambda \nu \epsilon_0} = \frac{\sigma}{n c \epsilon_0} \quad (6.4.7)$$

Veličina koeficijenta apsorpcije indikativna je za transparentne osobine materijala.

U aproksimaciji normalnog upadnog snopa elektromagnetskog zračenja  $I_0$  za slučaj višestruke refleksije na konačno debelom uzorku, refleksija  $R$ , transparencija  $T$  i apsorpcija  $A$  se definišu na sledeći način /10/

$$R = \frac{I_R}{I_0} = r + \frac{(1-r)^2 r e^{-2\alpha d}}{1 + r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (6.4.8)$$

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{1 - r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (6.4.9)$$

$$A = \frac{I_A}{I_0} = (1-r) \frac{1 - e^{-\alpha d}}{1 - r e^{-\alpha d}} \quad (6.4.10)$$

gde je

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6.4.11)$$

$\alpha$  - debljina uzorka,

$r$  - koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji.

Veličina  $k$  praktično ne utiče na  $r$  ako je  $\alpha k \leq 1$ . Za veoma male vrednosti  $\alpha$  (na primer  $\alpha \leq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ) bice  $A = 0$ , a izrazi za refleksiju i transparenciju dobijaju sledeći oblik /49/:

$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2+1} ; \quad T = \frac{2n}{n^2+1} \quad (6.4.12)$$

Ako je  $\alpha d > 1$ , tada se iz jednačine (6.4.8) dobija da je  $R=r$ , odnosno da nestaje udeo vezan za višestruku refleksiju zbog jake apsorpcije svetlosti u uzorku. Iz izraza

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (6.4.9)$$

na osnovu eksperimentalnih podataka o transparenciji  $T$  i refleksiji  $R = r$ , može se izračunati  $\alpha$ . Sa druge strane, ukoliko je vrednost indeksa prelamanja  $n$  poznata veličina ( $a = k$  se može zanemariti pri  $\lambda < 10 \mu\text{m}$  i  $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ), na osnovu relacije (6.4.11) može se proceniti vrednost za  $r$ .

Tada je potpuni izraz za apsorpcioni koeficijent:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \quad (6.4.13)$$

U literaturi /187/ se češće koriste približni izrazi za transparenciju, odnosno koeficijent apsorpcije, obzirom da je  $\exp(-\alpha d) \ll \exp(-ad)$ , pa se dobija:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (6.4.9)''$$

Značajno je istaći da se apsorpcioni koeficijent može odrediti iz merenih vrednosti transparencije čak i ako je koeficijent refleksije nepoznat. Naime, ukoliko se najpre odredi  $T_o$  u spektralnoj oblasti u kojoj je veličina  $\alpha$  veoma mala, tada se može iskoristiti sledeća relacija /49/:

$$T = T_0 \exp(-\alpha d)$$

(6.4.9) ...

Ovakvim postupkom može se odrediti apsorpcioni koeficijent  $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , a ako eksperimentalna postavka omogućuje da se eliminiše refleksija, tada se može  $\alpha$  odrediti do vrednosti od  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  /72/.

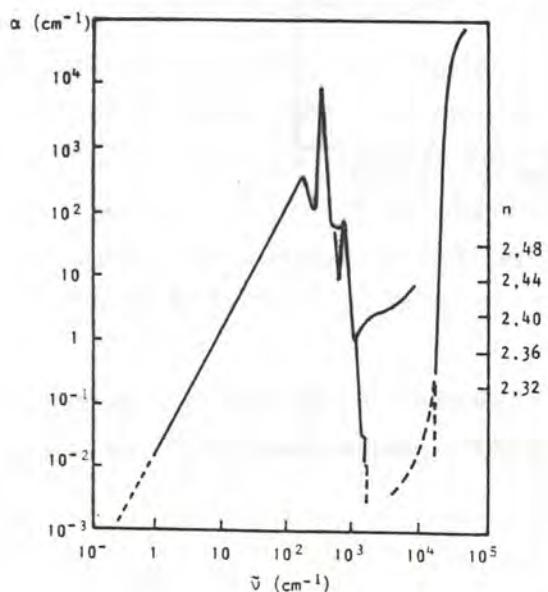
Gornja granica određivanja apsorpcionog koeficijenta na osnovu merenja transparencije najčešće je  $\alpha \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ . U tom slučaju su za registrovanje  $T_0 \approx 1\%$  neophodni uzorci debeline 0.1 mm, dok za  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  uzorci moraju biti  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Da bi se odredile vrednosti  $\alpha > 10^2 \text{ cm}^{-1}$  potrebno je ili meriti ugaonu zavisnost koeficijenta refleksije, a rezultate obraditi u saglasnosti sa klasičnom Fresnelovom (A. J. Fresnel) jednačinom, ili izvršiti analizu refleksionih spektara prema teoriji Kramerers - Kroniga /108, 133/ u aproksimaciji normalnog upadnog snopa. Tada se, ukoliko se veličine definišu preko realnog i imaginarnog dela, dobijaju sledeći izrazi /49/:

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R}\cos\theta}, \quad k = \frac{-2\sqrt{R}\sin\theta}{1+R-2\sqrt{R}\sin\theta} \quad (6.4.14)$$

gde je

$$\theta = \frac{\nu_i}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\nu) - \ln R(\nu_i)}{\nu_i^2 - \nu^2} d\nu \quad (6.4.15)$$

Eksperimentalne rezultate najslikovitije ilustruje disperzija apsorpcionog koeficijenta i indeksa prelamanja (slika 6.4.2)



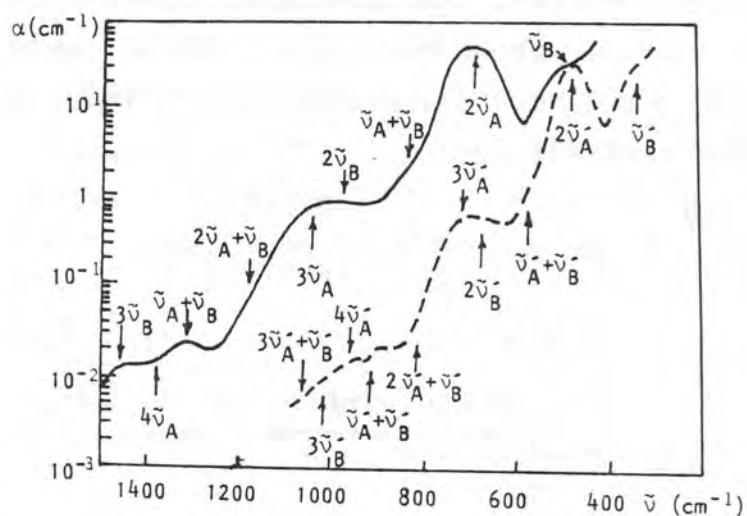
Slika 6.4.2.

Zavisnost apsorpcionog koeficijenta  $\alpha$  i indeksa prelamanja  $n$  od talasnog broja za staklo  $\text{As}_2\text{S}_3$  /194/

#### 6.4.2. Višefononska apsorpcija

Vec je napred istaknuto da su halkogenidna stakla od velikog prakticnog interesa kao materijali za opticka vlakna u IC-oblasci, a takodje i za fokusiranje snaznih impulsnih CO<sub>2</sub> lasera ( $\lambda=10,6 \mu m$ ). U vezi sa širokom primenom stakala kao optickih sredina, veoma su značajna ispitivanja apsorpcije vezane za kombinovane oscilacije u dugotalasnom delu spektra.

Na slici 6.4.3 je prikazan tipičan spektar višefononske apsorpcije za CVS u kome se uočavaju različite kombinacije frekvencije valentnih oscilacija ( $\nu_A = 345 \text{ cm}^{-1}$  za  $\text{As}_2\text{S}_3$  i  $\nu'_A = 240 \text{ cm}^{-1}$  za  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) sa frekvencijom oscilovanja "most" - veze ( $\nu_B = 485 \text{ cm}^{-1}$  za As-S-As i  $\nu'_B = 340 \text{ cm}^{-1}$  za As-Se-As).



Slika 6.4.3. Apsorpcioni koeficijent u oblasti osnovnih i kombinovanih oscilacija amorfnih binarnih sistema /49/

Komparacija datih spektara jasno ukazuje na izostrojstvenost stakala  $\text{As}_2\text{S}_3$  i  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Zbog postojanja širokog spektra višefononske apsorpcije u slučaju  $\text{As}_2\text{S}_3$ , vrednost  $\alpha$  je dovoljno velika ( $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ) čak i pri frekvencijama  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , mada su osnovne oscilacije koje izazivaju taj spektar u znatno udaljenijem delu intervala ( $200 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ).

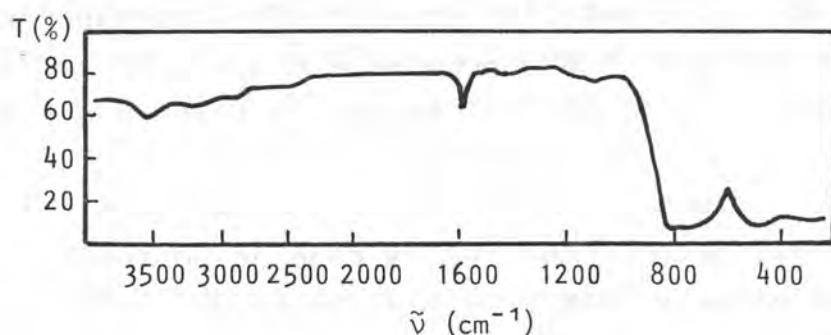
Apsorpcioni višefononski spektar stakala je daleko izraženiji nego u kristalnim sistemima, pošto se zbog neuredjenosti skidaju

neke zabrane u izbornim pravilima. Pored toga treba ukazati na činjenicu da se zbog porasta polarizabilnosti (npr., pri prelazu od oksidnih stakala ka halkogenidnim) povećava anharmoničnost oscilacija, a to povećava verovatnoću kombinacionih oscilacija i oscilacija viših harmonika.

#### 6.4.3. Apsorpciona granica

Transparentne osobine amorfnih poluprovodnika u različitim oblastima spektra, uslovljene su različitim mehanizmima i interakcijama unutar materijala. Tako pojava apsorpcije u dalekoj IC oblasti ( $400 \text{ cm}^{-1}$  -  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) nastaje usled slabih interakcija amorfnih strukturnih jedinica. Identifikacija pojedinih apsorpcionih traka u ovom intervalu omogućuje da se stvore odredjeni zaključci o tipu i dominantnosti nekog strukturnog motiva /82/.

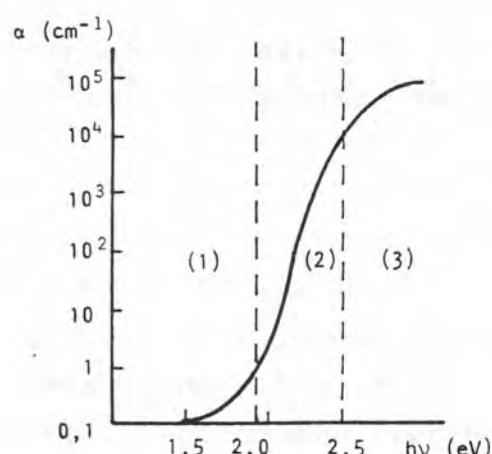
Ukoliko se medjutim apsorpcija javlja u bliskoj IC oblasti, ona više nije posledica interakcija osnovnih komponenata amorfног sistema nego je uslovljena postojanjem raznih nečistota u ispitivanom uzorku /162/. Kao ilustracija, na slici 6.4.4 je prikazan transparentni spektar petokomponentnog halkogenidnog stakla, u kome se pored minimuma karakterističnog za vezu As-J, odnosno As-S i As-Se ( $850 \text{ cm}^{-1}$ ), mogu identifikovati i manje intenzivni pikovi u bliskoj IC oblasti indikativni za H-O-H oscilacije ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ )



Slika 6.4.4. Transparentni spektar stakla  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{12}\text{S}_{40}\text{J}_{14}$  /151/

U vidljivom delu spektra kriva apsorpcije za mnoge amorfne

poluprovodnike ima sličan tok (slika 6.4.5)



Slika 6.4.5. Zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije fotona za staklo  $\text{As}_2\text{S}_3$  /110/

Ovakav spektar se može uslovno podeliti na tri oblasti. Prva (na slici 6.4.5 označena kao 1) predstavlja kraj apsorpcije (apsorpcionu granicu) ili dugotalasni "rep", a ponaša se po takozvanom Urbahovom (*F. Urbach*) pravilu /208/. Ovaj empirijski zakon daje sledeću vezu između apsorpcionog koeficijenta i energije fotona

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ - \frac{\gamma'(E_0 - h\nu)}{kT} \right] \quad (6.4.16)$$

gde je  $\gamma'$  – konstanta svakog konkretnog sistema, a  $\alpha_0$  odgovara koeficijentu apsorpcije pri  $h\nu = E_0$  pri čemu je  $E_0$  širina zabranjene zone.

Za formulu (6.4.16) još uvek nije nadjeno adekvatno teorijsko objašnjenje. Postoji nekoliko različitih pristupa kojima je pokušano da se objasni ovakvo ponašanje kraja optičke apsorpcije. U principu mogu se izdvojiti tri prilaza u tumačenju kratkotalasne granice:

- interakcija vezanog eksitona sa oscilacijama rešetke /193/,
- uticaj mikroelektričnog polja koje je posledica postojanja nanelektrisanih primesa /156/,
- širenje eksitonskih linija pri interakciji sa električnim poljem /44/.

Oblast (2) predstavlja deo u kome se apsorpcioni koeficijent menja po eksponencijalnom zakonu i to u intervalu u oko četiri

reda veličine.

$$\alpha = C \exp(-hv/E_t) \quad (6.4.17)$$

gde je  $E_t > kT/\gamma'$ . U ovom delu nagib krive ne zavisi od temperature, izuzimajući slučajeve kada se radi o vrlo visokim temperaturama.

Prepostavlja se da su za apsorpciju u ovoj oblasti odgovorni prelazi iz "rasplinutih" stanja u blizini dna provodne zone, kao i prelazi sa "lokализovanih" stanja u blizini vrha valentne na "rasplinuta" u blizini dna provodne zone /189/.

U oblasti (3) postoji jaka apsorpcija koja se može okarakterisati relacijom /173/:

$$\alpha = \frac{(hv - E_g^0)^m}{hv} \quad (6.4.18)$$

gde je  $E_g^0$  "optička" širina zabranjene zone, a eksponent  $m$  uzima vrednosti 2 ili 3.

Smatra se da je apsorpcija u ovom intervalu uslovljena prelaskom elektrona iz "rasplinutih" stanja kod vrha valentne zone na "rasplinuta" stanja u provonoj zoni /189/.

Vezano za ovaku zavisnost apsorpcije, postavlja se problem određivanja vrednosti optičke širine zabranjene zone. Kod kristalnih poluprovodnika, uz predpostavku da  $E_0$  linearno zavisi od temperature, tj.  $E_0 = E_0(0) - \beta T$ , jednačina (6.4.16) daje

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left\{-\frac{\gamma'[E_0(0) - \beta T - hv]}{kT}\right\} \quad (6.4.19)$$

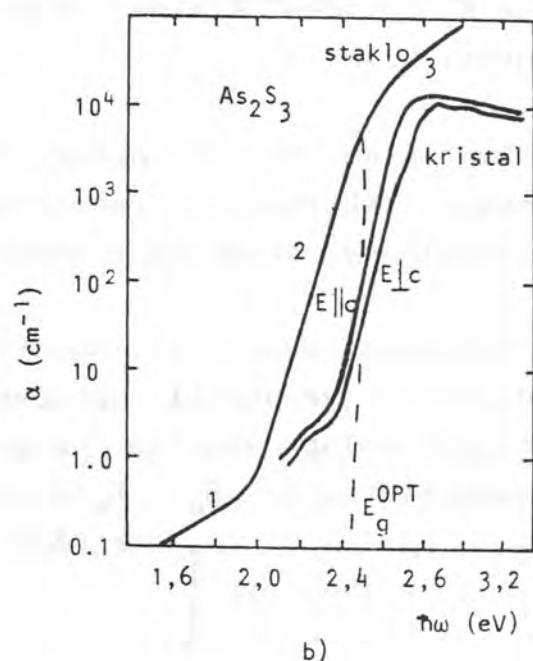
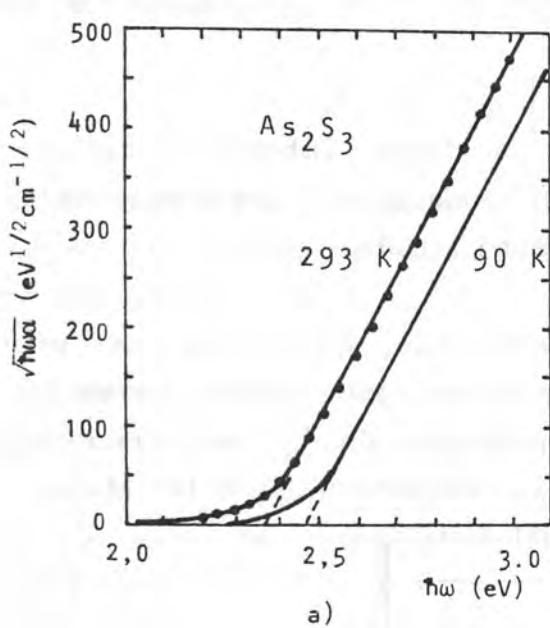
Jasno je da vrednost apsorpcionog koeficijenta ne zavisi od temperature za  $hv = E_0(0)$ .

Medutim, ovakvo razmatranje se ne može iskoristiti za nalaženje optičke širine zabranjene zone kod amorfnih poluprovodnika, jer se kod ovih sistema obično uopšte ne zapaža

zavisnost kraja apsorpcije od temperature.

Jedan od načina da se odredi širina "optički" zabranjene zone  $E_g^D$  je ekstrapolacija linearne dela krive prikazane na slici 6.4.6.a. Treba naglasiti da je to grub pristup i da su vrednosti  $E_g^D$  tako odredjene manje od širine procepa po pokretljivosti.

S druge strane, na osnovu činjenice da kod mnogih amorfnih poluprovodnika zabranjenoj zoni po pokretljivosti odgovara energija fotona pri kojoj je koeficijent optičke apsorpcije reda  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  (slika 6.4.6.b), ova vrednost se uzima kao karakteristična za određivanje  $E_g^D / 181$ . Pri tome se zabranjena zona po pokretljivosti određuje kao dvostruka vrednost energije aktivacije elektroprovodnosti, odnosno udvostručena veličina nagiba zavisnosti  $\ln \alpha$  od  $1/kT$  (smatra se da je provodnost sopstvena).



Slika 6.4.6.a) Zavisnost  $\sqrt{\hbar\omega\alpha}$  od energije fotona za amorfni  $\text{As}_2\text{S}_3$  iz koje se određuje  $E_g^D$  ekstrapolacijom linearnog dela krive /110, 189/.

b) Apsorpciona granica za amorfni i kristalni  $\text{As}_2\text{S}_3$  (veličina  $E_g^D$  se određuje za vrednost  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , /189/)

Na kraju treba istaći da se kraj fundamentalne apsorpcije za većinu amorfnih poluprovodnika podvrgava eksponencijalnoj zakonitosti, tj.  $\ln \alpha \sim h\nu$ . Eksperimentalne teškoće se javljaju zbog potrebe da se merenja vrše na vrlo tankim uzorcima, a sa velikom verovatnocom se očuvava ovakva zakonitost samo za masivna stakla dobijena iz rastopa. U slučaju da se radi o tankim filmovima, neophodno je korigovati zaključke.

#### 6. 4. 4. Indeks prelamanja

##### a) Disperzija svetlosti

Halkogenidna stakla imaju, po pravilu, relativno veliki indeks prelamanja. Ukoliko se CVS koriste kao optičke sredine za sistem zapisa i konverziju informacija od izuzetnog je značaja vrednost indeksa prelamanja odredjenog sistema i njegova frekventna zavisnost (disperzija). Istraživanja su pokazala da se variranjem sastava ili promenom uslova sinteze pri istoj kombinaciji elementarnih komponenti mogu menjati optičke osobine, kao što su oblast transparencije, kratkotalasna apsorpciona granica, indeks prelamanja, ...

Poznato je objašnjenje disperzije na bazi elektromagnetne teorije i elektronske teorije materijala. U oblasti normalne disperzije (oblast u kojoj je za funkciju  $n = n(\lambda)$  ispunjen uslov da je  $dn/d\lambda < 0$ ) zavisnost indeksa prelamanja  $n$  od talasne dužine  $\lambda$  se može predstaviti na sledeći način /49/:

$$n^2 - 1 = \sum_i A_i \frac{\lambda^2}{\lambda_i^2 - \lambda^2} \quad (6.4.20)$$

gde je  $\lambda_i$  talasna dužina koja odgovara sopstvenim frekvencijama elementarnih oscilacija u datoј sredini,

$A_i$  - empiričke konstante ili "sile oscilatora".

Za određivanje parametara  $A_i$  i  $\lambda_i$  neophodna su izuzetno precizna merenja indeksa prelamanja u, što je moguće, široj spektralnoj oblasti.

Jasno je da na parametre  $A_i$  i  $\lambda_i$ , pa prema tome i na disperziju bitno utiče struktura materijala. Obsirom da, generalno, halkogenidna stakla imaju vrlo složen sastav i strukturu, veoma je teško ustanoviti odgovarajuće korelacije.

U praksi je uobičajeno da se za karakterizaciju disperzionog ponašanja stakla u vidljivoj oblasti spektra uvođe pojmovi glavne disperzije, srednje disperzije, kao i disperziona sposobnosti ili Abbe-ovog broja /49/:

$$\begin{aligned} n_F - n_C & \dots \dots \dots \text{glavna disperzija} \\ \Delta n = n_1 - n_2 & \dots \dots \dots \text{srednja disperzija} \quad (6.4.21) \\ \omega = \frac{1}{\nu_e} = \frac{n_F - n_C}{n_e - 1} & \dots \text{disperziona sposobnost } (\nu_e - \text{Abbeov broj}) \end{aligned}$$

gde arbitrerne referentne talasne dužine odgovaraju spektralnim linijama kadmijuma  $\lambda_F = 479.99$  nm i  $\lambda_C = 643.85$  nm, odnosno žive  $\lambda_e = 546.07$  nm.

#### b) Temperaturna zavisnost

Za karakterizaciju optičkih sistema koji zadržavaju, po mogućnosti, optička svojstva konstantnim pri neravnomernoj izmeni temperature, neophodno je poznavati termooptičke karakteristike stakla.

Ukoliko temperatura optičkih elemenata u celokupnoj zapremini stakla nije ista i nije konstantna, to dovodi do deformacije talasnog fronta i pogoršavanja kvaliteta slike. Takva deformacija se naziva *termotalanjsna aberacija* /171/. Uticaj optičkog materijala na deformaciju talasnog svetlosnog fronta na račun izmene indeksa prelamanja materijala i geometrijskih razmera optičkih elemenata pri nehomogenoj raspodeli temperature u njima, u prvoj aproksimaciji može se okarakterisati vrednošću *termotalanjsku konstantu* /171/:

$$W = \beta + \alpha_L (n - 1) \quad (6.4.22)$$

gde je  $\beta$  - termički koeficijent absolutnog indeksa prelamanja  $\Delta n/\Delta T$ ,  $\alpha_L$  - koeficijent linearne širenja.

Pri konstrukciji specijalnih optičkih sistema koriste se stakla sa minimalnom termotalanom konstantom.

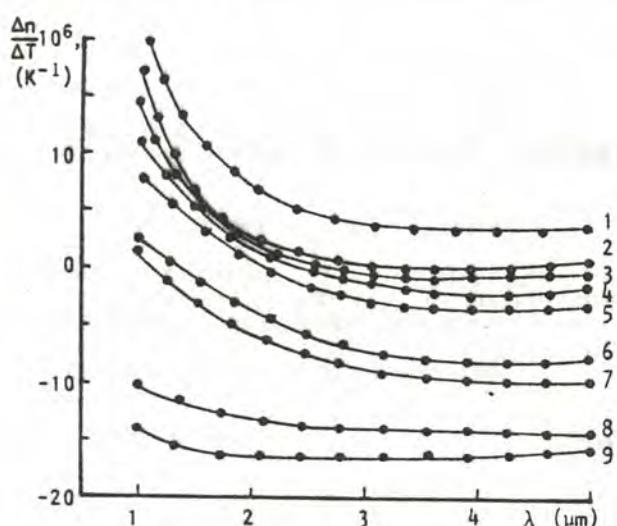
Generalno se temperaturna zavisnost indeksa prelamanja može predstaviti u vidu /79/:

$$\frac{1}{n^3} \frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{1}{6} \left( \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} - 3 \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \right) \quad (6.4.23)$$

gde je  $R$  - koeficijent refrakcije atoma,  $\Delta L/(L \cdot \Delta T)$  - koeficijent temperaturnog linearne širenja.

Prvi član u ovom izrazu karakteriše izmene  $n$  na račun izmena refrakcije atoma koji ulaze u sastav stakla, tj. meru elektronske polarizacije. Ovaj član je uvek pozitivan za poluprovodničke materijale. Druga komponenta je odgovorna za topotno širenje materijala. Značajno je da se u slučaju CVS mogu dobiti materijali kako sa pozitivnim, tako i multim ili čak negativnim vrednostima  $\Delta n/\Delta T$  što je u znatnoj meri određeno tokom temperaturne zavisnosti promene gustine materijala.

Za ilustraciju je na slici 6.4.7 prikazana disperzija temperaturnog prirasta indeksa prelamanja stakala iz sistema Ge-As-S-Se-J. Uočljivo je da izmena atoma S atomom Se (pri  $x=8$ ) dovodi do izmene znaka  $\Delta n/\Delta T$ , što znači da se efekat promene mere elektronske polarizabilnosti kompenzuje efektom linearne širenja stakla /158/.



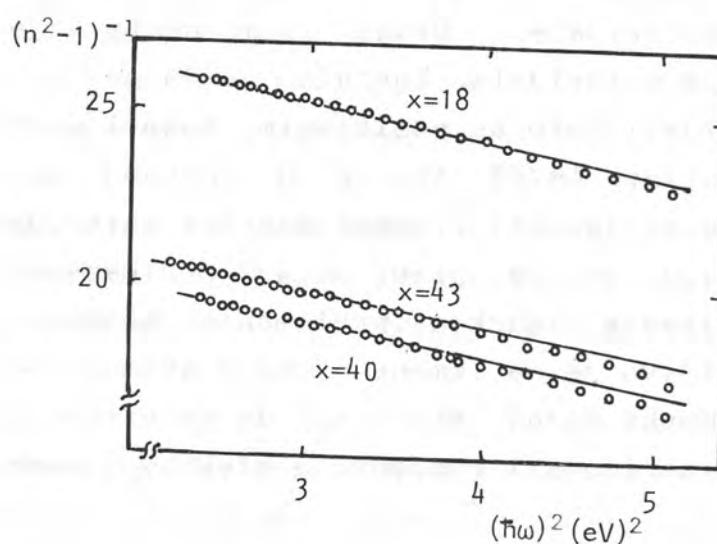
slika 6.4.7. Disperzija temperaturnog prirasta indeksa prelamanja stakala  $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}J_{14}$  /158/:  
 1- $x=0, 2-4, 3-8, 4-12, 5-18, 6-26, 7-34,$   
 $8-44, 9-52$

c) Disperzija indeksa prelamanja tankih filmova

Disperzija indeksa prelamanja  $n(\omega)$  amorfnih materijala može se fitovati sa Wemple-DiDomenico relacijom /214/:

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (6.4.24)$$

gde su  $E_o$  i  $E_d$  fitujuće konstante jednostrukog oscilatora koje mere energiju i silu oscilatora, respektivno. Ako se grafički predstavi zavisnost  $(n^2-1)^{-1}$  od  $(\hbar\omega)^2$  i fituje na pravu liniju (slika 6.4.8), konstante  $E_o$  i  $E_d$  se mogu direktno odrediti iz nagiba  $(E_d E_o)^{-1}$  i odsečka  $E_o/E_d$  na vertikalnoj osi /188/.



Slika 6.4.8. Disperzija indeksa prelamanja tankih filmova sistema  $As_x S_{100-x}$  /188/.

Pokazano je da za fitujuću konstantu  $E_d$  važi jednostavna empirijska relacija /214/:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad [eV] \quad (6.4.25)$$

gde je  $\beta$  - konstanta,  $N_c$  - broj najbližih suseda katjona odredjenom anjonu, a  $N_a$  ukupan broj valentnih elektrona po anjonu.

Na primer, u amorfnom sistemu As-S eksperimentalni rezultati pokazuju veoma dobro slaganje sa teorijskom pretpostavkom da je  $E_d \sim N_c$ , pri čemu je  $N_c \cong 3$  za  $As_{40}S_{60}$  i 2 za sumpor /188/. S druge strane, ukazuju na to da je varijacija  $E_d$  koja se uočava pri izmeni koncentracije komponenata u sistemu posledica atomske konfiguracije najbližeg suseda /188/.

Brojna eksperimentalna merenja su pokazala i to da  $E_g^0$ ,  $E_o^0$  i  $E_d$  imaju ekstremne vrednosti za stehiometrijski odnos komponenata u staklu, a takodje i da linearno zavise od koncentracije, slično nizu drugih fizičkih osobina (dielektrična konstanta, električna provodljivost, temperatura razmekšavanja) /188/.

## 6.5. PROCESI FOTOZAPISA NA CVS

### 6.5.1. Fotoindukovane strukturne transformacije u amorfnim sistemima

Stakla se mogu smatrati neravnotežnim sistemima sa visokom koncentracijom zamrznutih defekata. Elektronsko pobudjivanje nekih amorfnih sistema izaziva u njima fotohemiske reakcije koje dovode do nepovratnih ili povratnih izmena strukture i svojstava.

Vrlo velike varijacije bitnih karakteristika fotochromnih stakala postižu se uvodjenjem Cu, Ag ili Cd u halkogenidne sisteme

Od praktičnog interesa su stakla koja brzo tamne, a zatim se brzo vraćaju u prvobitno transparentno stanje (modulatori svetlosti, sistemi za zaštitu od svetla) i fotochromna stakla za optički zapis informacija.

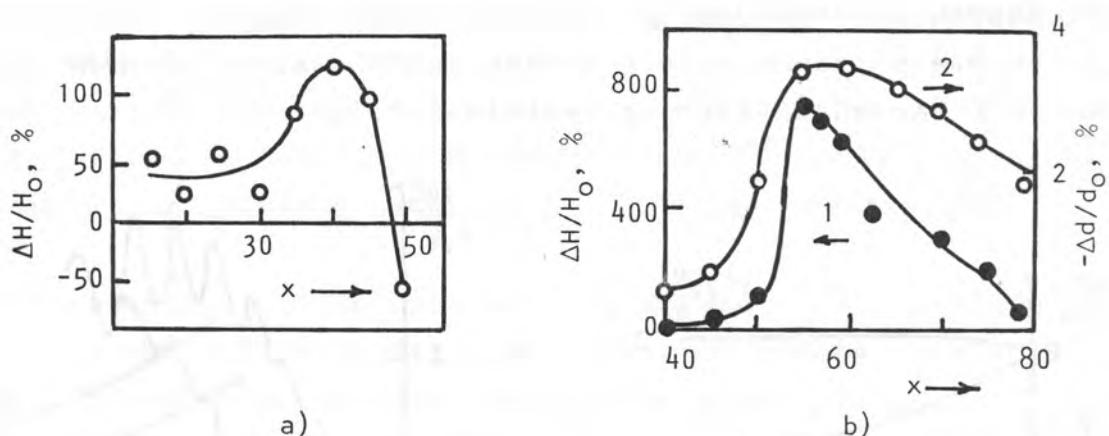
Kao rezultat fotohemijских reakcija može doći do submikroskopskog izdvajanja metala (Ag, Cu) koji postaje centar kristalizacije. Tako formirane heterogene mikrooblasti se rastvaraju u bazama (solima, kiselinama) različitom brzinom od neosvetljenih delića stakla, te se mogu dobiti fotoforme sa velikom rezolucijom /49/.

U halkogenidnim staklima fotoindukovane izmene svojstava sujavljaju i bez klasičnih fotochromnih komponenata. Najverovatnije da relativno mala energija hemijskih veza u ovim staklima može da obesbedi postojanje fotohemijских reakcija i fotostrukturnih transformacija. To važi čak i za fotokristalizaciju. Naime, energija aktivacije kristallizacije u CVS je manja nego u oksidnim staklima pa do fotokristalizacije može da dodje čak i bez dopunskog zagrevanja uzorka.

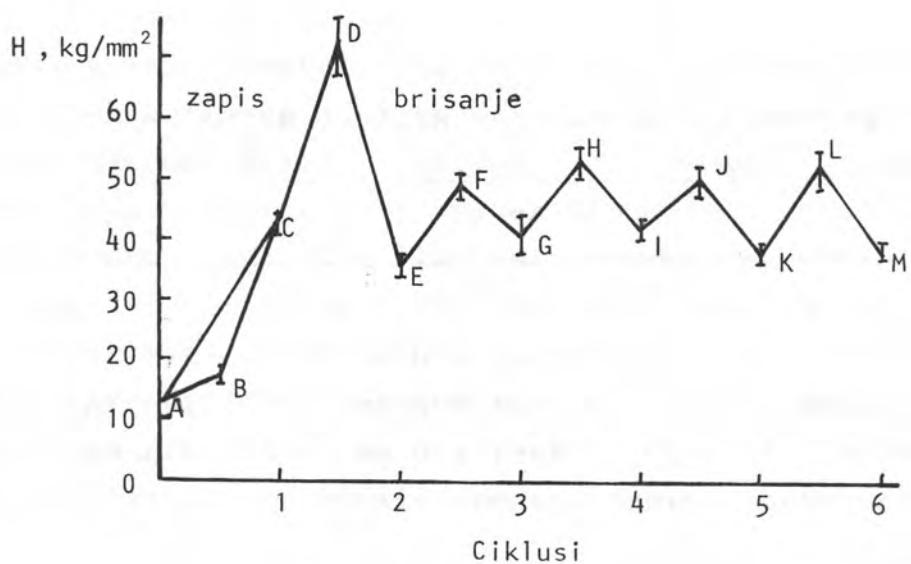
#### *6.5.2. CVS kao materijali za optičku obradu informaciju*

Pod uticajem svetlosti odredjene talasne dužine i intenziteta u halkogenidnim amorfnim poluprovodnicima se zapaža niz promena /16/: pomeranje kraja optičke apsorpcije prema vecim talasnim dužinama ("fotozatamnjivanje", negativan optički zapis) ili prema manjim talasnim dužinama ("fotoprosvetljavanje", pozitivan optički zapis), izmene koeficijenta apsorpcije  $\alpha$ , indeksa prelamanja  $n$ , mikrotvrdoće  $H$ , rastvorljivosti, gustine (linijskih razmera), optičke aktivnosti, IC spektara apsorpcije, spektara kvadrupolne rezonancije jezgara, elektrofizičkih i fotoelektričnih osobina i drugih parametara.

Na slici 6.5.1 su prikazane izmene mehaničkih svojstava filmova As-Se i As-S nastale pod uticajem elektromagnetskog račenja, dok slika 6.5.2 pokazuje izmene mikrotvrdoće u ciklusima zapis - brisanje.

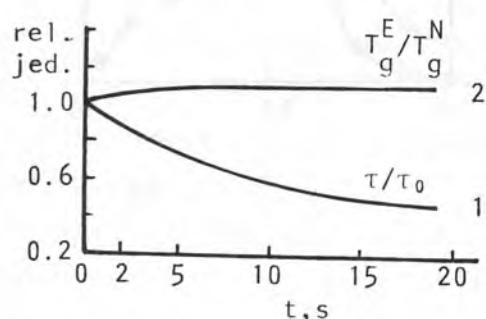


Slika 6.5.1. Zavisnost relativnih fotoindukovanih izmena (PI) mikrotvrdoće ( $\Delta H / H_0$  - kriva 1) i debljine ( $\Delta d / d_0$  - kriva 2) od sastava za tanke filmove:  
a)  $As_x S_{1-x}$  i b)  $As_x Se_{1-x}$  /128/

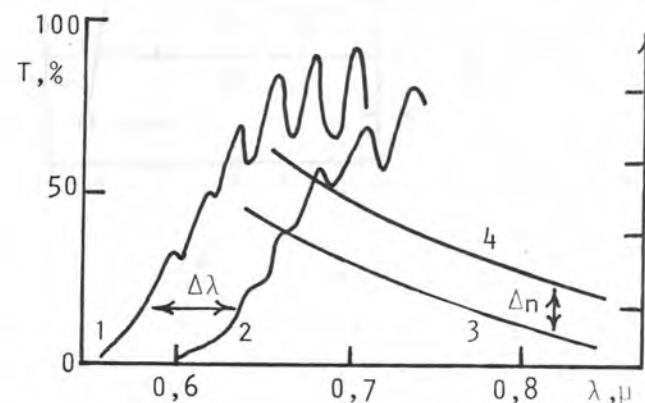


Slika 6.5.2. Izmene mikrotvrdoće u tankim filmovima sistema As-Se u višestrukim ciklusima zapis - brisanje /104/

Na slici 6.5.3 su grafički prikazani rezultati eksperimentalnih merenja transparencije i temperature razmekšavanja osvetljenih i neosvetljenih tankih filmova, a na slici 6.5.4 se jasno uočava efekat pomeranja apsorpcione granice i indeksa prelamanja (takodje, tabela 6.5.1).



Slika 6.5.3. Zavisnost relativnih izmena transparencije  $\tau/\tau_0$  (1) i temperature razmekšavanja  $T_g^E/T_g^N$  (2) filma  $As_2Se_3$  od vremena eksponiranja /103/



Slika 6.5.4. Spektri transparencije i disperzija indeksa prelamanja filma  $AsSe$  do (1,3) i posle (2,4) prvog osvetljavanja /211/

Tabela 6.5.1

Indeks prelamanja za amorfne  $As_2S_3$  i  $As_2Se_3$  /38/

uzorak	n	$\Delta n$
$As_2S_3$		
tanak film	$2.42 \pm 0.05$	
posle eksponiranja	$2.53 \pm 0.05$	$+ 0.107 \pm 0.01$
posle odgrevanja	$2.51 \pm 0.05$	$+ 0.092 \pm 0.01$
masivno staklo	2.528	
$As_2Se_3$		
tanak film	$2.77 \pm 0.05$	
posle eksponiranja	$2.83 \pm 0.05$	$+ 0.062 \pm 0.01$
posle odgreva	$2.83 \pm 0.05$	$+ 0.058 \pm 0.01$

Najvećim delom se fotoindukovane izmene fizičkih parametara ispoljavaju i kod masivnih uzoraka, ali su znatno manje izražene, pa su sa praktičnog aspekta interesantna razmatranja samo na tankim filmovima. Materijali kod kojih su zapažene ove pojave su As, Se, binarni sistemi stakala tipa As-Se, As-S, Ge-Se kao i složenije kombinacije:  $M_e$ -As-B<sup>VI</sup>, As-B<sup>VI</sup>-J ili  $M_e$ -As-Se-J (gde  $M_e$  uglavnom označava metal, a B<sup>VI</sup> = S, Se) /84, 119, 197/.

Fotoindukovane izmene optičkih parametara u CVS nastaju kao rezultat delovanja karakterističnog elektromagnetskog zračenja na materijal. Karakteristika ovog zračenja je njegova energija koja mora zadovoljiti uslov  $h\nu \geq E_g$  ( $E_g$  - širina zabranjene zone CVS). Brisanje zapisane optičke informacije moguće je ostvariti na dva načina - zagrevanjem CVS do temperature bliske temperaturi razmekšavanja ili obasjavanjem eksponiranog delića filma koherentnim vrlo intenzivnim zračenjem. Kod nekih amorfnih materijala delimično brisanje se može ostvariti laserskim zračenjem iste talasne dužine kojom je dobijen zapis, ali različitog intenziteta. "Čitanje" amplitudno - faznog reljefa efikasno je u istoj spektralnoj oblasti u kojoj je ostvaren zapis, a faznog - u oblasti spektra većih talasnih dužina /84/.

Obzirom da parametri fotoosetljivosti zavise o sastava stakla i tehnologije njegovog dobijanja, a potom i tehnološkog režima dobijanja tankog filma, otvoreno je veoma široko područje istraživanja u četvoro - i višekomponentnim sistemima. Izmene odnosa komponenti u staklu ili pak, promena temperature pri kojoj se vrši naparavanje filma /199/, odnosno temperature podlage na kojoj se formira film /202/ omogućuju da se utiče na karakteristike optičke osobenosti prema unapred zadatom programu. Ovde se to najpre odnosi na spektralni interval fotoosetljivosti, njegovu veličinu i osobenosti procesa zapis - brisanje.

### 6.5.3. Reverzibilne i nereverzibilne izmene optičkih konstanti filmova sa As i Se

Fotoindukovane izmene optičkih konstanti se dele na povratne (reverzibilne) i nepovratne (ireverzibilne) u zavisnosti od toga da li odgrevanje (odnosno osvetljavanje) filma vraća parametre na polazne vrednosti ili ne. Pokazalo se da su procesi izmena parametara u binarnim sistemima (As-S, As-Se) uglavnom nepovratni obzirom da su vezani za strukturne ili hemijske izmene polaznog stakla /98/. Pri uvodjenju J i Cu u As-Se relativna透parencija u prvom zapisu nešto opada, ali se komponenta nepovratnih procesa pri foto- i termičkoj obradi znatno smanjuje čime se obezbeđuje postojanje višestrukog zapisa /199/.

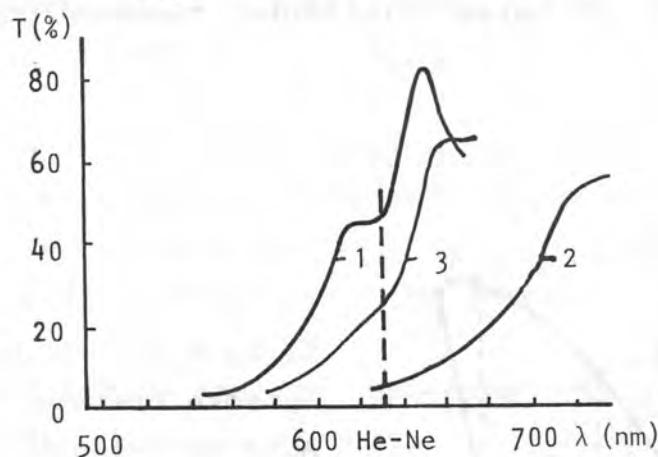
Kao što je u tekstu već naglašeno, analizom masenih spektara utvrđeno je da se u gasovitoj fazi prilikom naparavanja tankih filmova sadrže kako osnovne elementarne komponente (Me, As, Se, J), tako i dvoatomni ili višeatomni kompleksi /13/. Najverovatnije da takav raznovrstan sastav para ima opredeljujući uticaj na sastav i strukturu filma koji se kondenzuje na podlogu, posto je mala verovatnoća da se u tim uslovima odvijaju procesi relaksacije. To uslovljava da formirani amorfni film ima više ili manje izraženu kvazimolekularnu strukturu. Karakterističan maksimum na difraktogramu sveže naparenih filmova u oblasti malih uglova rasejanja potvrđuje njeno postojanje /16/.

Kvantno-mehanička svojstva atoma As i Se, tačnije prostorna orijentacija usmerenih kovalentnih veza As i Se omogućuju da se formiraju molekuli  $As_4Se_3$ ,  $As_4Se_4$  (dva tipa),  $As_4Se_5$ ,  $As_4Se_6$ , itd. Pri tome se postiže potpuna zasićenost svih valenci uz neznatnu deformaciju hemijskih veza i uglova između njih /34/.

Najuopštenije se može pretpostaviti da struktura amorfnih filmova u čiji sastav ulaze atomi As i Se, a koji su odgovorni za procese fotostimulisanih izmena parametara, sadrži međusobno povezane kvazimolekularne strukturne jedinice tipa  $As_nSe_m$  i jedinice koje su bliže neprekidnoj mreži atoma. Njihov kvantitativni odnos je određen uslovima sinteze, pre svega

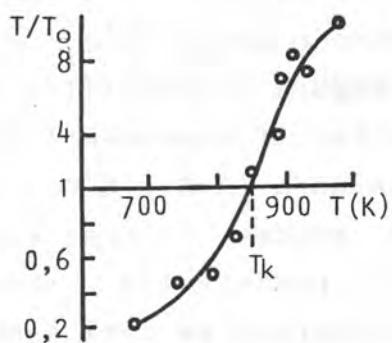
temperaturom isparavanja  $T_{isp}$ . (ukoliko se  $T_{isp}$  povećava, smanjuje se stepen molekularnosti strukture nataloženog filma).

Ova temperatura određuje položaj apsorpcione granice CVS filma iste debljine - granica se posvera u dugotalasnu oblast spektra pri porastu  $T_{isp}$  /199/ (slika 6.5.5).



Slika 6.5.5. Spektralna zavisnost granice optičke transparencije filma AsSe: 1 - film dobijen pri  $T_{isp} = 670$  K,  
2 - film dobijen pri  $T_{isp} = 880$  K, 3 - film br. 2  
osvetljen pri  $T = 300$  K /199/

Izmena temperature isparavanja polaznog stakla pri ostalim jednakim uslovima, omogućuje da se dobiju tanki filmovi - čak sa različitim karakterom fotoosetljivosti. Na slici 6.5.6 je ilustrovana izmena negativnog fotozapisa u pozitivan u zavisnosti od povećanja  $T_{isp}$ . Takodje sledi da se može dobiti i film koji

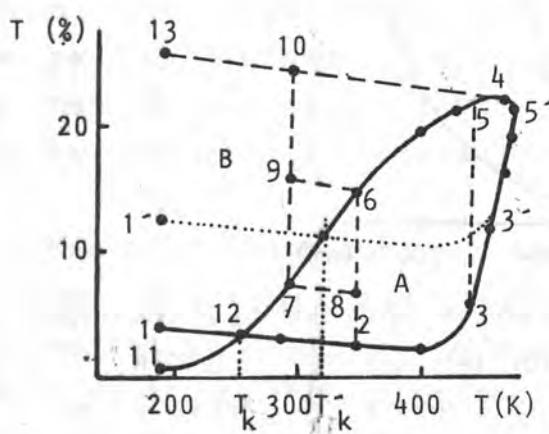


Slika 6.5.6. Zavisnost relativnog kontrasta zapisa  $T/T_0$  od  $T_{isp}$  polaznog stakla AsSe /199/

neće biti osetljiv na svetlost pri datim uslovima zapisa (u ovom

slučaju ta temperatura je  $T_k = 850$  K)

Detaljno izučavanje karakteristika izmena optičkih parametara CVS filmova pri različitim uslovima njihovog dobijanja i eksponiranja omogućilo je da se realno detektovani negativan i pozitivan zapis svedu na ciklus optičkog zapisa i termičkog ili optičkog brisanja u karakterističnom temperaturnom intervalu (slika 6.5.7).



Slika 6.5.7. Dijagram izmena optičke transparencije filma AsSe na talasnoj dužini He-Ne lasera /199/

Deo krive 1-2-3-3'-5' pokazuje zavisnost optičke transparencije sveže naparenog filma pri  $T_{isp} = 880$  K (visoka temperatura isparavanja, što znači da je apsorpciona granica pomerena ka većim talasnim dužinama i film poseduje sposobnost "fotoprostvetljavanja", pozitivnog optičkog zapisa, koji vraća kraj optičke apsorpcije prema kraćim talasnim dužinama i povećava transparenčiju uzorka). Deo krive 11-7-6-5-4 određuje maksimalne vrednosti kontrasta optičkog zapisa, tj. najveću ili najmanju moguću transparenčiju pri pozitivnom, odnosno negativnom optičkom zapisu. Ovaj deo krive uslovno deli sva moguća stanja filma na dva tipa: stanje A ispod date krive karakteriše "fotoprostvetljavanje" ili povećanje transparencije pri osvetljavanju (2-6, 8-6, 3-5) i stanje B, iznad krive, indikativno za proces "fotozacrnjavanja" (1-11, 10-7, 9-7). Deo krive 11-7-6-5-4 predstavlja takođe i karakterističnu (fundamentalnu) krivu fotoszapisa za dati sastav i debjinu filma.

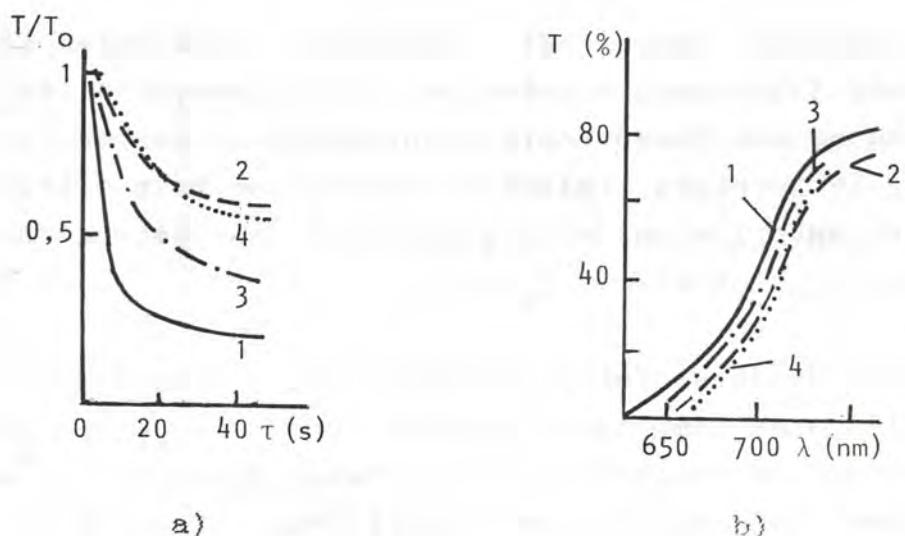
Na dijagramu deo 1'-3' odgovara transparenciji sveže pripremljenog filma na nižoj temperaturi isparavanja ( $T_{isp} = 780$  K), a sa povećanjem ove temperature transparencija se pomera ka delu krive 1-3. Temperatura prelaza od negativnog ka pozitivnom zapisu ( $T_K$ ) za dati materijal nije konstantna i zavisi od temperature isparavanja  $T_{isp}$  (na slici,  $T_K$  i  $T_{isp}$ ).

Dokazano je da se fotoprosvetljavanje (odnosno fototamnjene) briše svetlošću na temperaturi uzorka koji se eksponira manjoj (odnosno većoj) od one pri kojoj je efekat dobijen, tj. moguća je reverzibilnost pod dejstvom svetlosti (ciklus 7-8-6-9-7) /199/.

Na osnovu detaljne analize optičkog zapisa pri različitim uslovima i eksperimentalnih rezultata driftovske pokretljivosti /195/ pretpostavlja se ekvivalentnost stanja filmova sa efektom fotozacrnjenja ili fotoprosvetljenja, a koji imaju iste optičke konstante posle eksponiranja.

Na kvalitet i aplikativne mogućnosti tankih filmova datog sastava bitno utiče i njihova "termička predistorija". Pod ovim terminom podrazumeva se uglavnom uticaj temperature podloge pri naparavanju filma i uticaj termičke obrade posle kondenzovanja.

Veoma je izražena zavisnost osetljivosti tankih filmova u čijem sastavu su atomi As i Se od temperature podloge ( $T_p$ ): veličina maksimalne izmene transparencije pri istoj ekspoziciji znatno se smanjuje sa povećanjem  $T_p$ , posebno iznad  $100^{\circ}\text{C}$  (slika 6.5.8.a, krive 1, 3, 4) i dolazi do odgovarajućeg pomeranja apsorpcione granice u dugotalasnu oblast (slika 6.5.8.b, krive 1, 3) /202/.



Slika 6.5.8. Vremenska zavisnost relativne transparencije filma  $\text{As}_2\text{Se}_3$  pri ozračenju He-Ne laserom (a): krive 1, 3, 4 - film naparen na podlogu pri 20, 145 i  $180^\circ\text{C}$ , respektivno; kriva 2 - film naparen na podlogu pri  $20^\circ\text{C}$  posle odgreva do  $180^\circ\text{C}$ . (b): apsorpciona granica tankih filmova  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : krive 1, 2 - neeksponiran i eksponiran film naparen na podlogu pri  $20^\circ\text{C}$ ; 3, 4 - odgovarajuće krive pri  $180^\circ\text{C}$  /202/.

Ovo nas vodi do zaključka da pri naparavanju materijala na zagrejane podlove dolazi do stabilizacije strukture i tanki filmovi tako dobijeni, imaju smanjenu osetljivost obzirom da su izmene stanja defekata osnov fotostimulisanih promena optičkih parametara.

Neuredjenost, defektnost strukture stakla može se povećati i pomeranjem od stehiometrijskog odnosa komponenti, a kao rezultat se očekuje smanjenje nepovratnih izmena pri termičkoj obradi naparenih filmova. Tako se višestruko povećavaju mogućnosti ostvarivanja kvalitetnih ciklusa "zapis - brisanje".

Nepovratan deo optičkog zapamćivanja je povezan sa strukturnom preraspodelom izazvanom polimerizacijom molekularnih jedinica  $\text{As}_4(\text{S}, \text{Se})_{4-}$  i  $(\text{S}, \text{Se})_{2-}$  molekula u hemijski uredjenoj mreži

$\text{As}(\text{S}, \text{Se})_3$  piramida /195/. Pošto je amplituda fotoindukovanih izmena u prvom ciklusu zapisa najverovatnije vezana za postojanje "nepravilnih" veza (As-As i Se-Se) u struktornoj mreži, može se odabratи sastav sa maksimalno mogućom koncentracijom tih veza. Molekulski strukturni kompleksi koji sadrže nepravilne veze moraju biti relativno stabilni da bi se sprečila spontana polimerizacija koja ima izrazito negativan uticaj na efektivnost fotoindukovanih izmena.

#### 6.5.4. Mehanizam fotoindukovanih promena u CVS tankim filmovima

Najpre se mora istaći da još uvek ne postoji jednoznačno mišljenje o mehanizmu fotoindukovanih procesa u CVS. Postojeći modeli uglavnom povezuju nepovratne procese sa strukturalnim izmenama /170/, a fotoindukovane reverzibilne transformacije sa elektronsko-Šupljinskim procesima i učešćem lokalizovanih stanja /167/.

Osnovni empirijski modeli mehanizma procesa koji se odvijaju u tankom filmu (staklu) pod dejstvom svetlosti su:

1. Model fotohemijskog razlaganja sa izdvajanjem i karakterizacijom, npr. atoma arsena ili sumpora (selena) /11/.
2. Model fotostrukturalnih transformacija sa raskidanjem veza i preuredjenjem najbližeg okruženja. Ovom modelu je blizak polimerizaciono-destrukcioni model koji reverzibilne promene osobina CVS tumači u okviru bistabilnog sistema sa odgovarajućom konfiguracionom shemom /184/.
3. Model u čijoj su osnovi elektronsko-Šupljinski procesi pri foto i termopobudjivanju stakla, a koji utiču na promenu strukturalne mreže ili pojedinih strukturalnih jedinica /168, 199, 210/.
4. Model lokalnog "zagrevanja" i kaljenja oblasti stakla pod dejstvom svetlosti sa naknadnim termičkim odgrevom neravnotežnog "zamrznutog" stanja /124/.

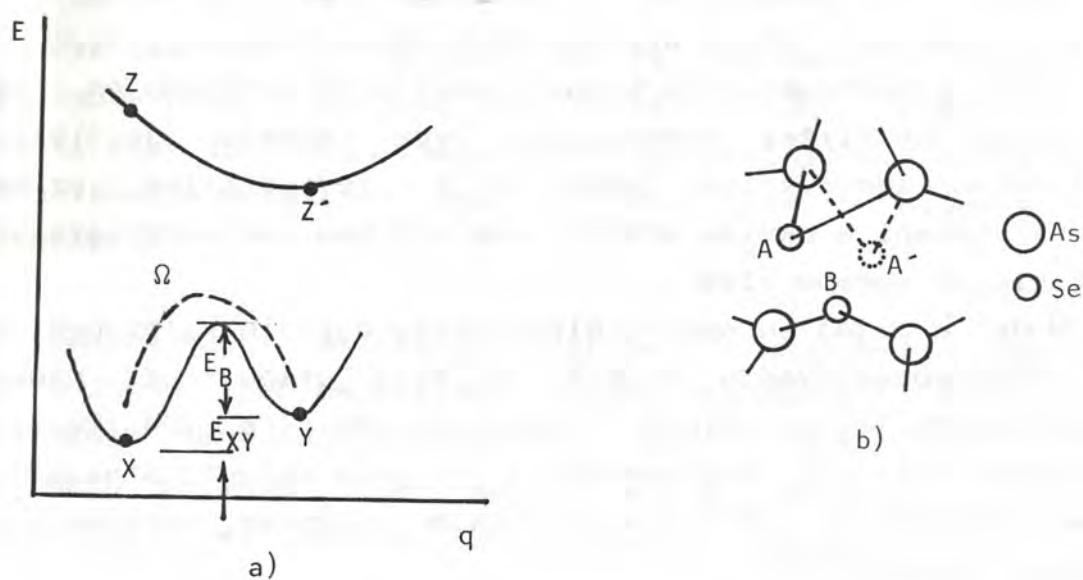
U literaturi se mogu sresti pokušaji kombinovanja ovih osnovnih modela obzirom da svaki od njih objašnjava samo pojedine aspekte procesa fotozapisa. Da bi se dalo puno objašnjenje ciklusa

zapis - brisanje, neophodna su kompleksna ispitivanja fotoelektričnih, elektrofizičkih i optičkih svojstava, a takođe i njihova veza sa struktrom, sastavom i tehnologijom dobijanja materijala.

Obzirom da se pristup problemu prema struktornom i modelu elektronsko-šupljinskih procesa može smatrati najobuhvatnijim, nešto detaljnije prikazaćemo njihove osnovne postavke.

Komparativna izučavanja reverzibilnog zacrnjenja kod nekih halkogenida su pokazala da pri realnim temperaturnim uslovima, fotoindukovane osobenosti zavise od tipa halkogenidnih atoma. To se može objasniti struktornim modelom prema kome se atom pomera izmedju stabilnog i kvazistabilnog "uvijenog" položaja.

Na osnovu dijagrama energija - koordinate konfiguracije (slika 6.5.9) interpretirane su fotoindukovane izmene kao posledica bistabilnih promena određenih geometrijskih vesa /184, 185/. Osnovna pretpostavka na kojoj se baziraju dalja tumačenja, je da se dijagram sastoji od pobudjenog stanja jednostrukе (singl) jame i osnovnog stanja stabilne i kvazistabilne dvostrukе jame.



Slika 6.5.9. a) Dijagram E/q delića fototamnjenja /184/  
b) Bistabilna halkogena struktura

Prema ovim autorima, uzorak tamni ukoliko nastaju delici (mesta) na filmu sa kvazistabilnom konfiguracijom, i obrnuto. Promenljive  $E_{xy}$ ,  $E_B$  i vibraciona frekvencija  $\Omega$  u X i Y konfiguraciji, određuju se eksperimentalno /185/. Vrednost energije  $E_B$  može biti vrlo različita od delica do delica u uzorku. Tako, na primer za  $As_2S_3$ , taj interval je  $0.5 \leq E_B \leq 1.5$  eV /184/. To omogućuje da delić koji je bio transformisan u kvazistabilno stanje posle osvetljavanja može da se relaksira do stabilnog stanja pomoći termičke energije ako  $E_B$  nije veliko.

Predloženi model podrazumeva sledeće:

Strukturalna jedinica delica filma na kojima se uočava efekat fotozracenja (slika 6.5.9.a) može se posmatrati kao "uvijena" halkogenidna struktura. Na slici 6.5.9.b je pokazan uprošćen model (na primer za As-Se) koji može da se sastoji od delova lančanog molekula /31/. Na slici A i A' predstavljaju alternativne položaje halkogenog atoma, dok je sa "B" označen atom iz susednog lanca. Struktura sa A odgovara konfiguraciji X i Z, a A' konfiguraciji Y i Z'. Kada se eksponirani film podvrgne procesu odgreva, celokupna konfiguracija je X, a geometrija strukture je A. Ta struktura je lokalno stabilna jer je analogna strukturi koja se sreće u kristalnom Se.

Ovde se pretpostavlja da osvetljavanje pobudjuje elektronski par atoma A (ili B) na datom nivou iz zabranjene zone i kao rezultat se javlja eksiton (na slici to ilustruje Z). U tom momentu interakcija između atoma A i B koji su bili vezani slobodom Van der Waalovom silom se menja i prelazi u jaču - Kulonovsku. Kao rezultat te izmene atom A se premešta ka A' (odnosno u položaj Z'). Posle određjenog vremenskog intervala eksiton se rekombiniše, a kvazistabilna struktura sa atomima A' se "zamrzava". Pri odgrevu do temperaturu ispod temperature razmekšavanja stakla ( $T_g$ ) atomi iz položaja A' prelaze u alternativnu geometriju A pri čemu se deformišu uglovi i veze strukture /184/.

U datom modelu energija  $E_{xy}$  je određena Van der Waalovim

rastojanjima i odgovara prelasku iz stanja X u stanje Y u dvostrukoj kvazistabilnoj jami osnovnog stanja.  $E_B$  je minimalna energija koja dovodi do aktiviranja mehanizma fotozacrnjenja i povezana je sa raskidanjima ugla kovalentne veze. Minimum stanja Y odgovara minimumu singletnog eksitovanog elektronskog stanja Z' u kojem je vremenskim eksponiranjem moguće povećavati energiju eksitona koji se "zamrzava" u nekoj tački kojoj odgovara energija  $E_R$ .

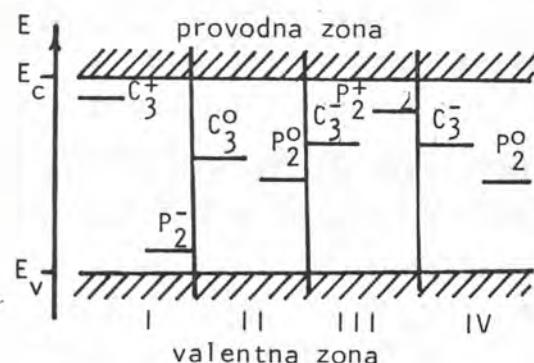
U aproksimaciji da rastojanje A'B odstupa sa 10% od rastojanja AB i da je distorzija uglova veze za 10 - 20 % od ravnotežne vrednosti, izračunato je da je  $E_{xy} = 0.05$  eV,  $E_B = 0.25 - 1$  eV /184/. Ovakav rezultat je u dobroj saglasnosti sa veličinama odredjenim za Se /186/. Frekvencija oscilovanja unutar lanca je  $10^{13}$  Hz što je u saglasnosti sa  $\Omega$  dobijenim eksperimentalno.

Obzirom da privlačni kulonovski potencijal ( $\sim 1$  eV) poništava energiju raskidanja veze, preko ovog strukturnog modela može se pokazati da nema značajnije barijere u pobudjivanju jame izmedju Z i Z'.

Strukturalna analiza /31/ potvrđuje postojanje takvih *trans* i *cis* položaja, kako je dato na slici 6.5.9.b.

Model elektronsko-šupljinskih procesa se u literaturi mnogo češće susreće kao osnova za objašnjenje mehanizma fotostimulisanih izmena /38, 168, 178, 190, 199, 210/. Te izmene se, prema ovom modelu, vezuju za delimični zahvat neravnotežnih nosilaca nanelektrisanja od strane lokalnih centara. Kada u strukturi realnog stakla postoje atomi sa narušenom koordinacijom (kao što su elementarne komponente u višku, defekti, neuredjenost stakla), "lutanjuće" veze koje zbog toga nastaju mogu se smatrati takvim lokalnim centrima. Narušene veze atoma As i Se u odnosu na druge, stabilne veze u staklu, mogu biti u neutralnom i pozitivno ili negativno nanelektrisanom stanju /96/. Prve formiraju lokalizovana stanja u sredini zabranjene zone, druge veze - donorska lokalizovana stanja u blizini dna provodne zone, a treće - akceptorska lokalizovana

stanja u blizini vrha valentne zone (slika 6.5.10).



Slika 6.5.10. Sema lokalizovanih nivoa u zabranjenoj zoni stakla AsSe /210/:

- I - čist uzorak
- II - uzorak osvetljen u temperaturom intervalu  $220K < T < 393K$ ,
- III - uzorak osvetljen u temperaturom intervalu  $50K < T < 220K$ ,
- IV - uzorak osvetljen pri temperaturama ispod  $50K$

Obzirom da je elementu sa velikim koordinacionim brojem teže da uspostavi normalno okruženje, atomi As u CVS su glavni generatori lutajućih veza. Ova veza interaguje sa najblišim nepodeljenim elektronskim parom atoma halkogena i prevodi ga iz dvostrukе koordinacije  $C_2^0$  u trostruku  $C_3^0$  /21/, dok se energijsko stanje elektronskog para pomera u dublja vezujuća stanja /94, 177/. Pri obrazovanju treće veze kod atoma halkogena, elektron koji je u višku dobija energiju dovoljnu za otkidanje, pa biva zahvaćen na neutralnu lutajuću vezu atoma As  $P_2^0$  na drugom mestu u matrici stakla /210/:



Sema energijskih nivoa za takav slučaj ilustrovana je na slici 6.5.10. Najviši nivo je određen konfiguracijom atoma halkogena  $C_3^+$ , a najniži - konfiguracijom  $P_2^-$  atoma As.

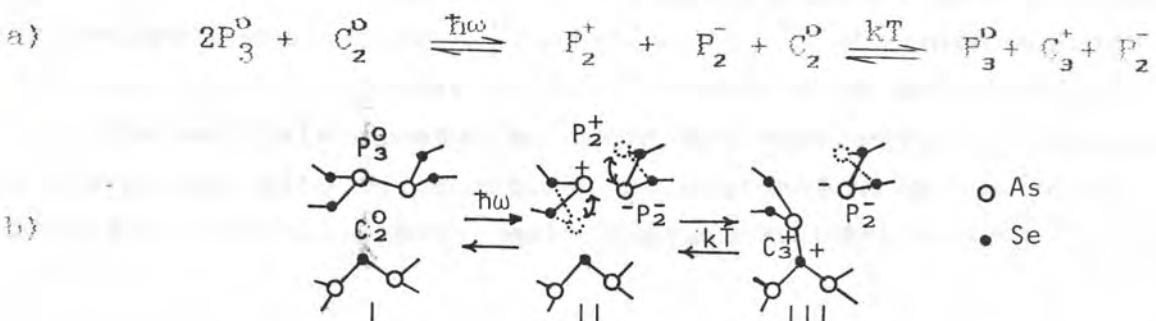
Činjenicu da u polaznom stanju stakla pri sobnim temperaturama preovladajuju defekti tipa  $C_3^+$  i  $P_2^-$  potvrđuje visoki dijamagnetizam stakla i fiksiran položaj Fermijevog nivoa u širokom temperaturnom intervalu /200/.

Delujući intenzivnim, recimo laserskim zrakom na tankе filmove CVS, dolazi do generisanja neravnotežnih nosilaca nanelektrisanja i pojave elektronsko-supljinskih prelaza između energijskih zona i tih novih lokalnih centara: elektroni pobudjeni iz valentne u provodnu onu bivaju zahvaćeni na lokalni nivo  $C_3^+$ .

sto je praćeno jakom deformacijom strukture stakla (slika 6.5.11), a neutralni nivo  $C_2^0$  leži dublje od  $C_3^+$ . U tom slučaju šupljina iz valentne zone dolazi na nivo  $P_2^-$ , a nivo  $P_2^0$  zauzima novi energijski položaj.

Kao rezultat ovakve izmene nanelektrisanja lokalnih centara zahvata imamo smanjenje gustine stanja lokalizovanih u "repovima" (stanja koja nastaju kao posledica narušavanja uređenja dugog dometa, a čije su energije  $E_V < E < E_B$  i  $E_A < E < E_C$ , slika 5.3).

Kvaziravnotežno metastabilno stanje lokalnih centara koji su obrazovani pri dejstvu svetlosti, stabilno je za datu temperaturu i intenzitet zračenja i održava se i posle prestanka delovanja svetlosti.



Slika 6.5.11. Proces optičkog zapisa i termičkog odgreva u As-Se filmu /127, 190/

- a) reakcija fotoindukovanih izmena
- b) fotostruktурне izmene

Brisanje zapisa u granicama datog modela se interpretira kao termičko ili optičko pražnjenje lokalnih nivoa.

Konačno se može zaključiti da su za zapis odgovorne "lutajuće" ("defektne") veze atoma arsena, kao i primese, defekti, neuredjenost strukture, koji utiču na formiranje novih lokalizovanih stanja, izmedju kojih se vrše elektronsko-šupljinski prelazi izazvani intenzivnom svetlošću iz vidljive oblasti spektra. Ovi prelazi dovode do prestrukturiranja stakla (premeštanja atoma sa formiranjem novih metastabilnih kompleksa).

koje bitno zavisi od individualnih karakteristika materijala, tj. mogućnosti izmena uglova, veza, rastojanja izmedju slojeva u matrici, što je posebno karakteristično za CVS /36/. Prirodno, takva pomeranja atoma u nove ravnotežne položaje dovode do izmena zapremine i drugih fizičko-hemijskih karakteristika materijala (mikrotvrdoća, Tg, rastvorljivost), a naročito optičkih parametara.

Fotoindukovani procesi su povratni, tako da se termičkim odgrevom ili svetlošcu filmovi mogu više puta koristiti u ciklusima zapisivanje, očitavanje i brisanje informacija.

Odabiranjem sastava stakla, tehnologije dobijanja filma, njegove debljine, ekspozicije i drugih parametara, mogu se dobiti tanki filmovi sa optimalnim karakteristikama za date laserske sisteme koji rade u spektralnoj oblasti od 400 - 800 nm. Fotoosetljivi CVS filmovi se zbog svojih osobina veoma raznovrsno primenjuju za formiranje holografskog pamćenja, za dobijanje optičkih elemenata (holografske difrakcione rešetke, elementi analogni sočivima, optička vlakna, ...), za dobijanje elemenata sa arhivskim ili polupostojanim pamćenjem (brisanje svetlošcu ili temperaturom), u memorijskim strukturama sa paralelnom ili serijskom organizacijom zapisa, zatim za dobijanje optičkih elemenata (holografske difrakcione rešetke, elementi analogni sočivima, optička vlakna), za dobijanje originala za kopiranje na plastični nosač, za neorganske fotootpornike sa velikom rezolucijom i drugo.

#### 6.5.5. Parametri holografskog zapisu

Osobina halkogenidnih amorfnih poluprovodnika da pod dejstvom svetlosti odredjene talasne dužine i intenziteta menjaju optičke parametre šire je iskorišćena u holografiji.

Kao što je poznato, holografija je interferencijski metod registrovanja svetlosnih talasa koji difraktuju na objektu osvetljenom koherentnom svetlošću. Pri tome difraktovani talasi interferiraju sa referentnim zrakom usaglašenim po fazi i daju interferencionu sliku sa određenim rasporedom intenziteta. Zapis te slike na fotoosetljivom materijalu naziva se hologram (grčki:  $\chi\omega\lambda\sigma$  - ceo, potpun) i sadrži informacije i o fazi i o amplitudi

difraktovanih talasa. Informacija o amplitudi predmetnog (objektnog) talasa na hologramu se sadrži u kontrastu interferencione strukture, a informacija o fazi - u obliku i frekvenciji interferencionalih traka. Zbog toga se pri osvetljavanju holograma referentnim talasom formira kopija predmetnog talasa sa svim amplitudnim i faznim karakteristikama.

Iz klasične optike je poznato da se intenzitet elektromagnetskog talasa ( $I$ ) svodi na kvadrat amplitude ( $A$ ). Obzirom da se u holografiji govori o dva interferencijska zraka - predmetnom i referentnom, intenzitet u ma kojoj tački interferencione slike sadrži informaciju o razlici faza ( $\phi$ )

$$I = I_1 + I_2 + 2 \overset{\rightarrow}{A_1} \overset{\rightarrow}{A_2} \cos (\varphi_2 - \varphi_1) \quad (6.5.2)$$

Hologrami se mogu klasifikovati prema načinu formiranja predmetnog i referentnog talasa ili prema načinu zapisa interferencione strukture. Prva selekcija daje sledeće tipove: hologram fokusirane projekcije (ako se predmet nalazi u ravni holograma ili se fokusira na nju), Fraunhoferov tip (hologram je na beskonačnom rastojanju od predmeta), dok se Frenelov tip dobija u slučaju da se materijal koji registruje sliku nalazi u oblasti difrakcije najbližeg polja (oblast Frenelove difrakcije). Ukoliko se i predmet i tačkasti izvor referentnog snopa nalaze u beskonačnosti, tada se raspodela amplituda svakog od talasa u ravni holograma može prikazati Furijeovim jednačinama pa i hologram nosi ovaj naziv /147/.

U vezi sa geometrijom referentnog i predmetnog zraka je i podela na osne (kada su predmet i izvor referentnog snopa na osi holograma) i holograme sa nagnutim referentnim zrakom.

S druge strane, hologrami se dele na prostorne, debele (trodimenzione) i ravanske, tanke (dvodimenzione). Prvi se formiraju kada je debljina fotoosetljivog filma mnogo veća od rastojanja izmedju susednih interferencionalih maksimuma te se ispoljavaju efekti prostorne difrakcione rešetke.

Tanki hologram nastaje ako se zapis holografske strukture ostvaruje samo na površini registrujućeg materijala ili ako je debljina filma ( $d$ ) dovoljno mala u poređenju sa rastojanjem između susednih elemenata strukture (l). Kod ovakvog holograma preovladajuju karakteristike ravanskih difrakcionih rešetki.

Kriterijum prelaza od dvodimenzionalih holograma ka trodimenzionim određuje se izrazom /30/:

$$d \geq 1.6 l^2/\lambda \quad (6.5.3)$$

gde je  $\lambda$  talasna dužina svetlosti u sredini koja registruje sliku.

U zavisnosti da li holografska slika ostaje ili postoji samo istovremeno sa procesom zapisivanja, hologrami se dele na stacionarne i dinamičke.

\* \* \*

Registracija interferencione strukture na fotoosetljivom materijalu može se ostvariti putem variranja koeficijenta transparentcije, refleksije, indeksa prelamanja ili debljine samog filma. Obično se znatna promena uočava samo u jednom od tih parametara, pa se najčešće fotoosetljive sredine dele na:

1) materijale sa amplitudnom modulacijom kod kojih se pri eksponiraju menja amplitudni apsorpcioni koeficijent  $\alpha$ ,

2) materijale sa faznom modulacijom - menja se ili  $n$  ili  $d$ .

Materijali sa intermedijskim svojstvima nazivaju se amplitudno-fazni /2,30/.

Osnovni parametri koji karakterišu materijale pogodne za optički zapis informacija su:

- difrakcionala efektivnost,
- relativni kontrast zapisu,
- osetljivost na svetlost,
- razdvojna moć, rezolucija,
- reverzibilnost i konzervacija zapisane informacije,
- stabilnost zapisane informacije pri "čitanju".

Dosadašnja ispitivanja fotoindukovanih procesa u halkogenidnim amorfnim poluprovodnicima su pokazala da se ovi materijali odlikuju visokom rezolucijom (tabela 6.5.II), reverzibilnošću zapisa i da poseduju druga veoma dobra svojstva od značaja za primenu CVS u holografiji i aparaturama za optičku obradu informacija.

Tabela 6.5.II. Parametri nekih fotopsetljivih sredina /84/

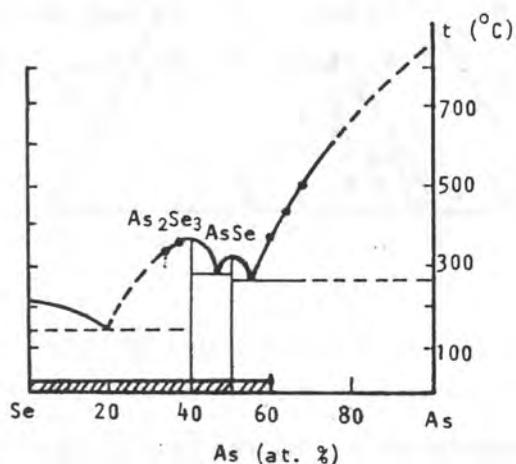
materijal	spektralna oblast fotoosetljivosti ( $\mu\text{m}$ )	integralna fotoosetljivost (rezolucija) ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	mog razdvajanje (lin/mm)
CVS	0.30 - 0.90	0.1 - 10	$10^4$
organski fotochromi	0.30 - 0.75	0.2 - 20	$4.5 \times 10^3$
neorganski fotochromi	0.30 - 0.52	2 - 20	$4 \times 10^2$
fototermoplastični materijali	0.30 - 0.64	10 - $10^2$	$1.5 \times 10^3$
tečni kristali	neselektivni	10	50
magnetni filmovi	neselektivni	1 - 10	$10^3$

## 7. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA UZORAKA

### 7.1. OBLAST FORMIRANJA STAKLA U SISTEMIMA SA As, Se, J i Cu

Priroda i sastav komponenti odgovarajućeg sistema po pravilu određuju strukturne jedinice koje formiraju mrežu stakla.

As-Se. U binarnom sistemu arsen-selen postoje dva jedinjenja:  $\text{As}_2\text{Se}_3$  i  $\text{AsSe}$ . Delimični dijagrami stanja  $\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{AsSe}$  i  $\text{AsSe} - \text{As}$  imaju eutektički karakter (slika 7.1).



Slika 7.1. Dijagram stanja sistema As-Se /37/.

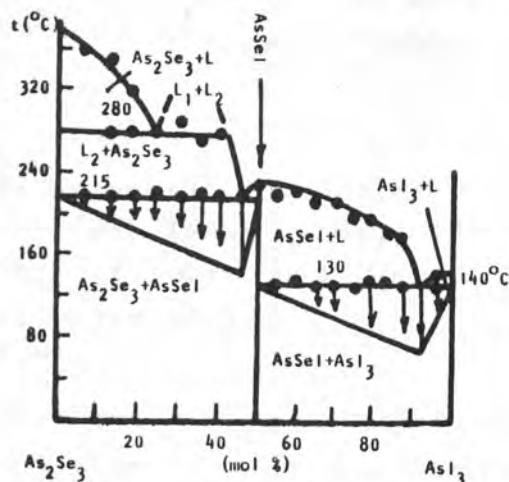
Stakla ovog sistema se relativno lako dobijaju u procesu stapanja komponenti po celoj oblasti amorfног stanja od elementarnog selena do legura koje sadrže ~ 60 at % arsena (slika 7.1).

Sa povećanjem broja komponenti sposobnost formiranja stakla se povećava, obzirom da se povećava mogućnost obrazovanja različitih strukturnih jedinica.

As-J i Se-J. Dijagram stanja binarnog sistema  $\text{Se} - \text{J}$  ima eutektički karakter i jedinjenja ovog sastava ne postoje, dok se u interakciji arsena sa jodom formiraju stabilno jedinjenje  $\text{AsJ}_3$  (tačka topljenja  $T_m = 141^\circ\text{C}$ ) i nestabilno  $\text{AsJ}_4$  koje se na  $135 - 136^\circ\text{C}$  razlaže na dve tečne faze /18/. Ove dve faze se međusobno ne mešaju.

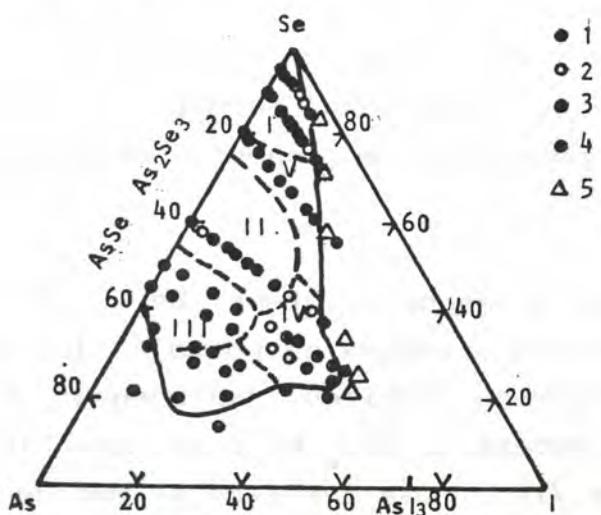
As-Se-J. Interakcija komponenata u ternernom sistemu As-X-J, gde je X - S, Se, uglavnom je izučavana po preseku  $\text{As}_2\text{X}_3$ - $\text{AsJ}_3$  /33/ koji prolazi kroz oblasti formiranja stakla u odgovarajućim trokomponentnim sistemima. U literaturi se mogu naći i rezultati izučavanja preseka AsSe-J u sistemu As-Se-J /130/. Jedinjenje koje se ovde obrazuje je AsSeJ i može biti kako u kristalnom, tako i u amorfnom stanju.

U parcijalnim sistemima  $\text{As}_2\text{X}_3$ - $\text{AsXJ}$  i  $\text{AsXJ}$ - $\text{AsJ}_3$  (slika 7.2) ustanovljen je eutektički karakter interakcije /33/.



Slika 7.2. Dijagram stanja sistema  $\text{As}_2\text{Se}_3$ - $\text{AsJ}_3$  /33/

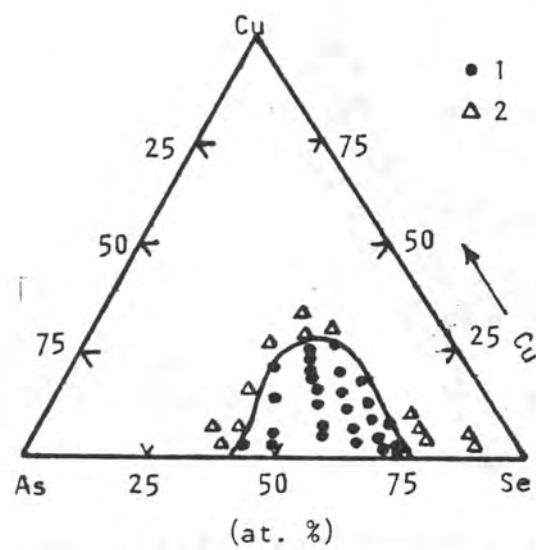
Ispitivanja kristaizacione sposobnosti stakala i produkata njihove kristalizacije u sistemu As-Se-J pokazala su da se u oblasti formiranja stakla izdvajaju sledeće faze: Se,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , AsSe, AsSeJ /130/. Na slici 7.3. prikazana je oblast formiranja stakla u ovom sistemu.



Slika 7.3. Granice oblasti formiranja stakla u sistemu As-Se-J /130/ i oblasti primarnog izdvajanja kristalnih faza pri odgrevu stakala  $\text{AsSe}_{x,y}$ : I-Se, II- $\text{As}_2\text{Se}_3$ , III-AsSe, IV-AsSeJ, V-oblasci u kojoj stakla ne kristališu

Cu-As-Se. Bakar obrazuje jedinjenja i sa arsenom i sa selenom. Poznata su četiri jedinjenja bakra sa selenom:  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$  i  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , a pet sa arsenom:  $\text{Cu}_2\text{As}$ ,  $\text{Cu}_3\text{As}$ ,  $\text{Cu}_6\text{As}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{As}_2$  i  $\text{Cu}_5\text{As}_2$  /67/.

Na slici 7.4 su predstavljene granice oblasti u kojoj se formira staklo u sistemu As-Se-Cu.

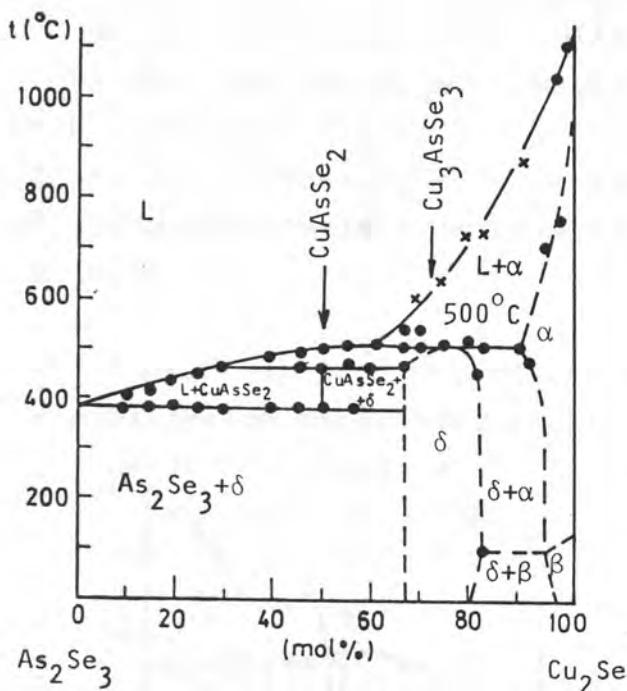


Slika 7.4. Oblast formiranja stakla u sistemu As-Se-Cu /163/

Maksimalan sadržaj bakra u staklima ovog sistema je ~ 25 at%. Identičan udeo bakar ima u sastavu  $\text{CuAsSe}_2$ .

Pri kristalizaciji stakala sa malim sadržajem Cu (do 3.8 at% Cu) dolazi do izdvajanja  $\text{As}_2\text{Se}_3$  /164/. U intervalu koncentracije Cu od 3.8 do 16 at%, izdvaja se kubna faza sastava  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ ; pri većem sadržaju Cu zajedno sa kubnom fazom javlja se i druga faza koja nije jednoznačno definisana /209/.

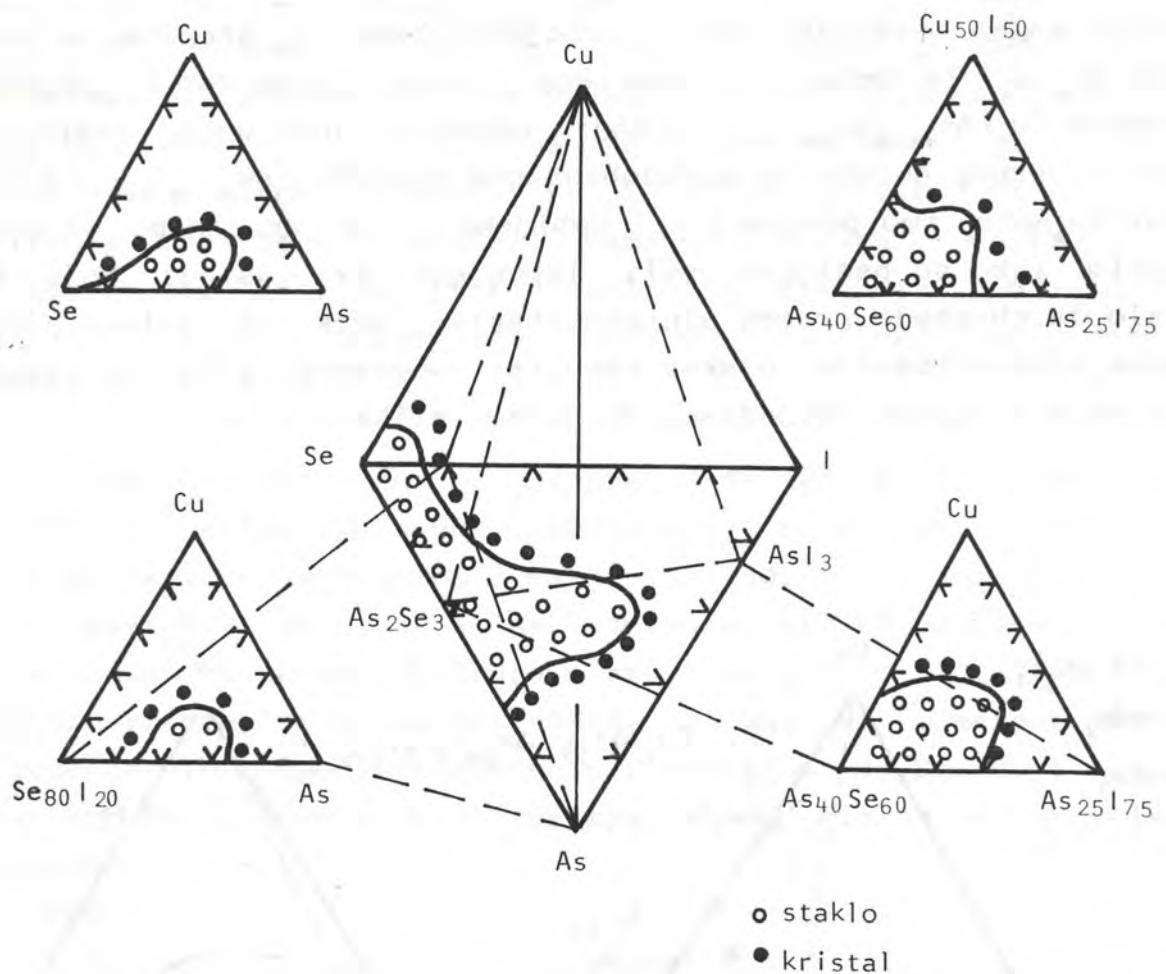
Prema nekim autorima /88/ dijagram stanja sistema  $\text{As}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$  ukazuje na postojanje dve trokomponentne faze (slika 7.5) –  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  i  $\text{CuAsSe}_2$ . O ovome će biti više reči prilikom diskusije naših rezultata.



Slika 7.5. Dijagram stanja sistema  $\text{As}_2\text{Se}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  /88/

Cu-As-Se-J. Formiranje četvorokomponentnog stakla na bazi bakra, arsena, selena i joda se može pratiti u jednom od tri najprihvativija preseka (slika 7.6) Cu -  $\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.60}$ - $\text{As}_{0.25}\text{J}_{0.75}$  i Cu -  $\text{Se}_{0.80}\text{J}_{0.20}$ -As koji sekut trokomponentni sistem As-Se-J u dva različita pravca, ili po preseku Cu-Se-J koji predstavlja baznu ravan datog sistema /85, 197/.

Oblast formiranja stakla ovog sistema zauzima relativno veliku zapreminu (po koncentraciji) u tetraedru Cu-As-Se-J i kao što se sa slike vidi, izlazi na bočne ravni As-Se-J i Cu-As-Se pokrivajući znatan deo koncentracione površine. U sistemu Cu-Se-J je mala verovatnoća da se formira staklo (u saglasnosti sa malom površinom u odgovarajućoj ravni na slici 7.6). Stakla koja se ipak mogu dobiti u ovoj kombinaciji imaju strukturu analognu strukturi elementarnog selena. Međutim, ta stakla su nestabilna i odlikuju se velikom sklonošću na kristalizaciji i razlaganju uz izdvajanje elementarnog joda /197/.



Slika 7.6. Oblast formiranja stakla u sistemu Cu-As-Se-J /197/

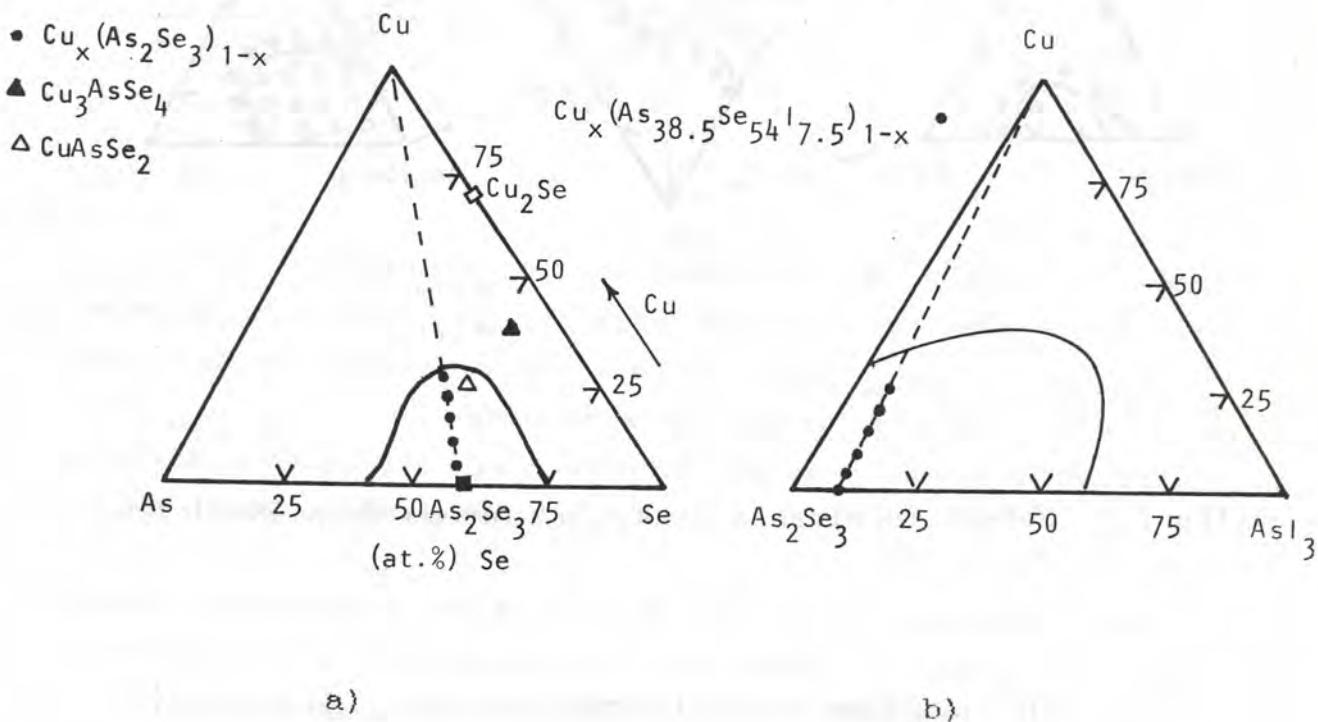
## 7.2. SINTEZA STAKALA IZ SISTEMA Cu-As-Se i Cu-As-Se-J

Amorfni poluprovodnici se, po pravilu, sintetisu iz elementarnih komponenti visokog i identičnog stepena čistote.

U cilju realizacije postavljenih zadataka ovog rada izvršena je sinteza serije tro- i četvorokomponentnih stakala tipa  $Cu_x(As_2Se_3)_{1-x}$ , odnosno  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$  gde je  $x=0, 5, 10, 15, 20, 25$  i kristalnih uzoraka  $As_2Se_3$ ,  $Cu_2Se$ ,  $CuAsSe_2$  i  $Cu_3AsSe_4$ .

Iz sistema Cu-As-Se odabran je presek  $Cu_x(As_2Se_3)_{1-x}$  da bi se

direktno mogao testirati uticaj uvodjenja bakra u stehiometrijski sastav  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Iz četvorokomponentnog sistema Cu-As-Se-J odabran je presek  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54.7.5})_{1-x}$  koji odgovara uvodjenju bakra u sastav binarnog eutektika pseudobinarnog sistema  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{AsJ}_3$ . Sastav  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  smo pokušali da dobijemo i u amorfnom stanju. Međutim, iako su pažljivo bili ispunjeni svi uslovi koji bi trebalo da obezbede proces sinteze stakla, uvek je dolazilo do njegove kristalizacije. Ovakav rezultat odgovara položaju datog jedinjenja u faznom dijagramu Cu-As-Se (slika 7.7.a)



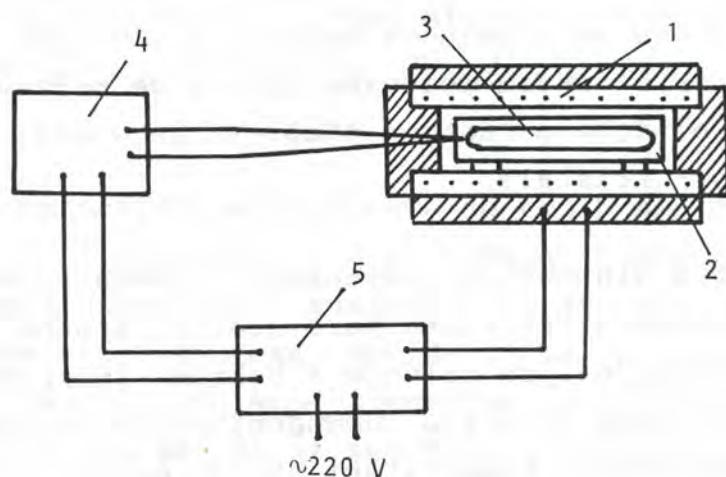
Slika 7.7. Fazni dijagram za sistem Cu-As-Se (a) i Cu-As-Se-J (b)

Polazne komponente za dobijanje trokomponentnih stakala po preseku Cu -  $\text{As}_2\text{Se}_3$  i četvorokomponentnih po odabranom preseku Cu -  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{AsJ}_3$ , su bile bakar čistoće 99.998 %, a arsen, selen i jod stepena čistoće 99.9999 %. U toku istraživanja ustanovljena je identičnost mikrostrukture i fizičko - hemijskih osobina uzoraka dobijenih iz elementarnih komponenti i iz binarnih

jedinjenja  $As_2Se_3$ ,  $Cu_2Se$  i  $AsJ_3$ . Pošto se temperature topljenja polaznih komponenti veoma razlikuju ( $T_t(Cu) = 1356$  K,  $T_t(J) = 386.7$  K), proces sinteze je izvodjen prema posebno odabranom programu u kvarcnim ampulama vakuuminarnim do pritiska reda  $10^{-3}$  Pa. (Treba istaći da su ovakve ampute neophodne zbog potrebe izdržavanja visokih temperatura i malog koeficijenta toplotnog sirenja, mada se u literaturi ukazuje na činjenicu da pri visokim temperaturama kvarcono staklo propušta kiseonik /107/ čije je prisustvo krajnje nepoželjno, posebno pri ispitivanju optičkih osobina materijala).

Ampule za sintezu se najpre drže 24 h u hrom-sumpornoj kiselini u cilju efikasnog čišćenja, zatim se peru destilovanom vodom, ispiraju alkoholom i na kraju u sušionici drže 5 - 6 sati na temperaturi od 700 K sa osnovnim ciljem da se eliminiše eventualno prisustvo OH grupe u kvarčnom staklu /20, 132/. U tako pripremljene ampute unose se unapred odmerene količine elementarnih komponenti sledecim redosledom: J, Se, Cu i As. Tada se ampute vakuumiraju i zatapaju u kiseonično-acetilenском plamenu.

Sinteza je vršena u poluautomatskim cevastim horizontalnim pećima (slika 7.8).



Slika 7.8. Blok šema sistema za sintezu stakala. 1 - peć, 2 - metalni cilindar, 3 - amputa sa supstancom, 4 - blok za kontrolu temperature, 5 - izvor stabilisanog napona

Da bi se obezbedilo homogeno zagrevanje materijala u ampuli i umanjile posledice eventualnog prskanja zidova ampule, u komoru peći je postavljen šuplji cilindar od visokotemperaturnog nerđajućeg čelika (prokron čelik) na dva nosača različite visine. Zidovi ovog cilindra u koji se polaze ampula sa smešom elementarnih komponenti su debljine oko 1 cm i sa jedne strane je potpuno zatvoren.

Sinteza je vršena u saglasnosti sa sledećim empirijskim režimom:

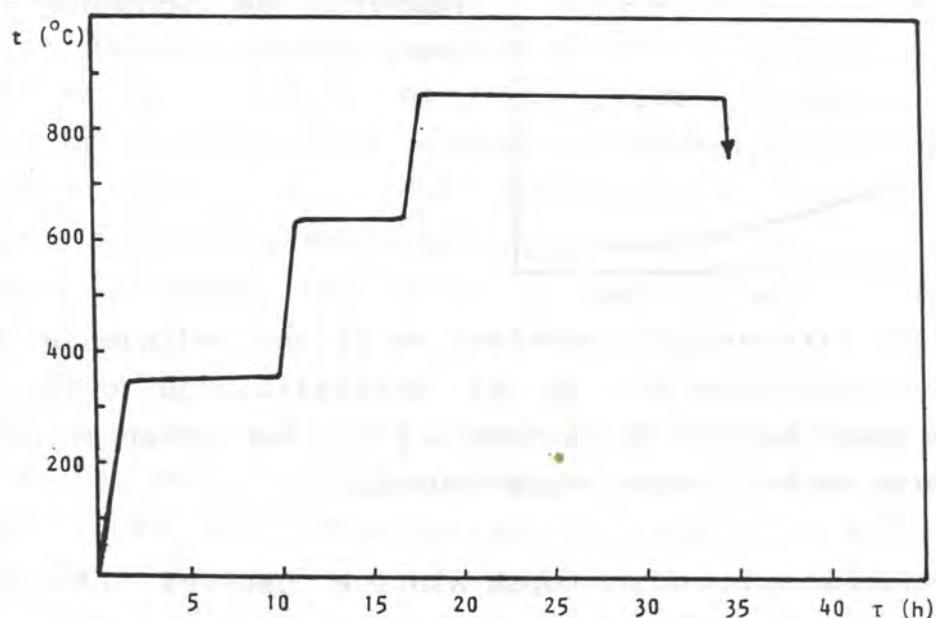
Prva etapa programa zahteva da se ampula zagreva brzinom od oko  $90 - 110 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$  od sobne (oko 293 K) do 620 - 630 K (347 - 357  $\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i na toj temperaturi drži najmanje 3 - 4 časa, u zavisnosti od sadržaja joda u rastopu. U toku ove faze zagrevanja započinju procesi topljenja joda i selena i interakcija ovih elementarnih komponenti sa arsenom, pri čemu se formiraju jedinjenja  $\text{AsJ}_3$  i  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (saglasno sa dijagramom stanja prikazanim na slici 7.2). Za vreme održavanja temperature konstantnom, završavaju se procesi formiranja i topljenja ovih jedinjenja, te dolazi do delimičnog rastvaranja u rastopu teže topljive komponente - Cu. U sledećoj fazi se brzinom od  $125 - 145 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$  zagreva ampula do 900 - 920 K, tj. 627 - 647  $\text{ }^{\circ}\text{C}$  i na toj temperaturi održava 4 - 5 sati. Ovaj temperaturni plato omogućuje reakcije obrazovanja trojnih jedinjenja  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ , odnosno  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  (Slika 7.5.). Posle toga se temperatura povećava brzinom  $90 - 110 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$  do maksimalne temperature sinteze za stakla sa bakrom, tj. do 1120 - 1170 K (847 - 897  $\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) /18/. Pri takvim uslovima sistem se održava u toku 11 - 17 sati. Režim hladjenja rastopa odabiran je u zavisnosti od tipa uzorka (staklo - kristal).

Ovakav režim sinteze sa stepenastim povećavanjem temperature omogućuje da se smanji pritisak para joda i arsena koje reaguju međusobno, a takođe i sa selenom i bakrom. To spričava razaranje ampule u toku sinteze. U cilju homogenizacije uzorka rastop se održava pri maksimalnoj temperaturi što je moguće duže vremena.

Za dobijanje amorfnih uzoraka hladjenje rastopa je ostvarivano postupkom tzv. kaljenja na vazduhu. Takav postupak podrazumeva da se ampula sa rastopom brzo vadi iz peći pri

maksimalnoj temperaturi sinteze i odmah stavlja u neki termički inertan materijal (u našem slučaju, to je bila glinica) koji omogućuje brzo hladjenje rastopa. Time se obezbedjuje da struktura stakla ostane analogna gradji rastopa na temperaturi sinteze.

Na slici 7.9 je prikazana tehnološka karta sinteze stakala tipa  $Cu_x(As_2Se_3)_{1-x}$  i  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$ .

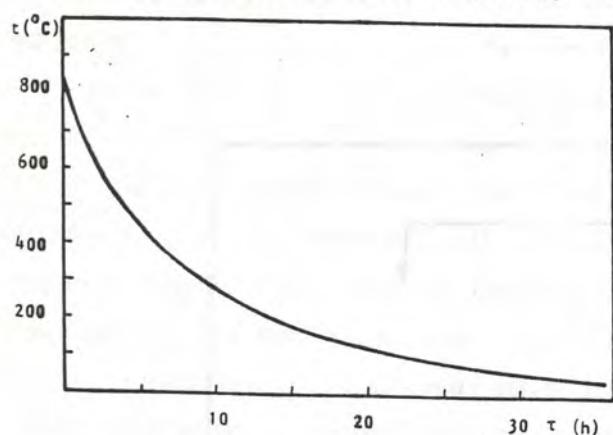


Slika 7.9. Tehnološka karta procesa sinteze stakala tipa  $Cu_x(As_2Se_3)_{1-x}$  i  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$ .

U cilju interpretacije rezultata do kojih smo došli prilikom rendgenskih i termičkih ispitivanja serije tro- i četvorokomponentnih stakala, analognim postupkom zagrevanja do maksimalne temperature sinteze dobijeni su i kristalni uzorci  $As_2Se_3$ ,  $Cu_2Se$ ,  $CuAsSe_2$  i  $Cu_3AsSe_4$ . Razlika je bila jedino u načinu hladjenja rastopa. Naime, da bi smo dobili jedinjenja u kristalnom stanju, trebalo je što je moguće sporije hladiti rastop u cilju formiranja kristalne rešetke. Na slici 7.10 je prikazana eksperimentalno odredjena karakteristika prirodnog hladjenja peći u kojoj smo vršili sintezu uzorka. Može se smatrati da temperatura opada po, približno, eksponencijalnoj zavisnosti, prema Newton-ovom zakonu hladjenja:

$$t = t_s + (t_m - t_s) e^{-k\tau} \quad (7.1)$$

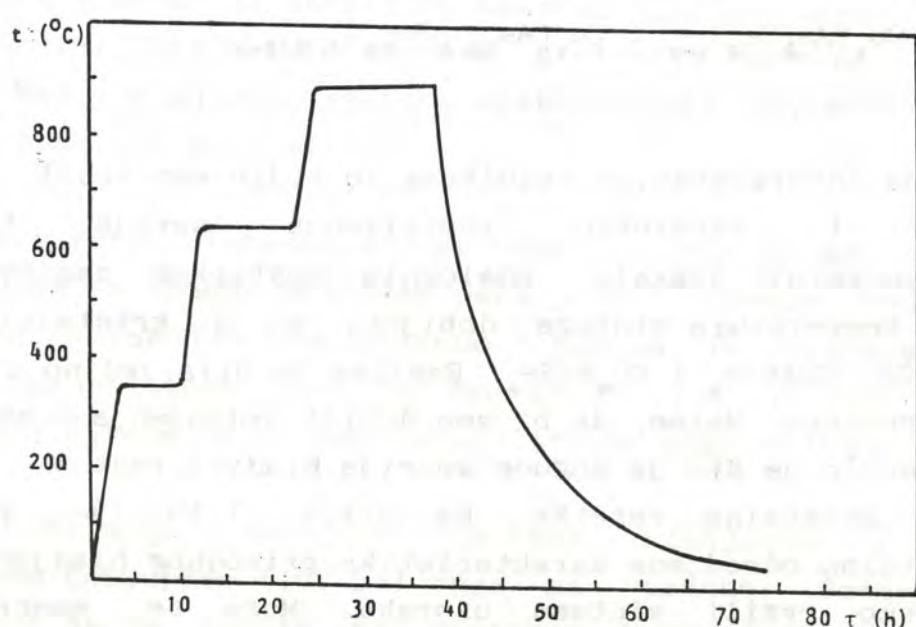
gde je  $t_s$  – sobna temperatura,  $t_m$  – maksimalna temperatura na kojoj započinje proces hladjenja,  $\tau$  – vreme,  $k$  – koeficijent koji zavisi od karakteristika peći,  $[s^{-1}]$ .



Slika 7.10. Eksperimentalna karakteristika spontanog hladjenja peći

Na osnovu literaturnih podataka za slična jedinjenja /17, 18/ došli smo do zaključka da je za kristalizaciju ovih spojeva dovoljno spontano hladjenje rastopa u peći, bez posebnih dopunskih tačaka odgreva na kritičnim temperaturama.

Prema tome kompletan postupak sinteze uzorka u kristalnom stanju može se predstaviti grafički kao na slici 7.11



Slika 7.11. Tehnološka karta sinteze kristala sistema Cu-As-Se

Sinteza je vršena sa ukupnom masom ulaznih komponenti od 10 - 15 g. Kao rezultat uspešnih sinteza dobijen je odgovarajući prinos amorfног materijala, oblika ovalnih šipki, dužine od 8 - 12 cm, bez vidljivih pukotina i defekata. Amorfni karakter kontrolisan je rendgenskom difrakcijom i polarizacionom mikroskopijom.

### 7.3. DOBIJANJE TANKIH FILMOVA

Kao što je ranije već istaknuto, tehnologija dobijanja tankih filmova je jedan od opredeljujućih, bitnih, faktora za karakter optičkog zapisa. Izbor najoptimalnijeg metoda isparavanja omogууje da se dobije film homogen po sastavu, bez znatne razlike od polaznog stakla. Pri tome izbor optimalnih parametara za realizaciju određenog mehanizma kondenzacije predstavlja osnovu tehnološkog procesa dobijanja tankih filmova sa zadatom struktururom.

Obzirom da se radilo o složenim staklima, za dobijanje tankih filmova na njihovoј osnovi koriscen je metod termičkog isparavanja u vakuumu u specijalnoj kvarcnoj celiji (poglavlje 4, slika 4.6). Kondenzacija je ostvarivana na očišćene staklene podloge poznatog indeksa prelamanja koje su održavane na sobnoј temperaturi (tav. "hladne" podloge).

Debljina filmova je kontrolisana u procesu naparavanja optičkom metodom na osnovu interferencije reflektovanog laserskog snopa.

## 8. OPŠTE FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE

### 8.1. BOJA

Zajednička karakteristika svih ispitivanih masivnih uzoraka, kako amorfnih, tako i kristalnih, je njihova tamno siva boja i metalni sjaj. Međutim, filmovi debljine oko  $2 \mu\text{m}$  napareni od ovih stakala su tamnocrvene boje što je jasno ukazivalo da šlifovanjem masivnih komada do pločica debljine  $\sim 50 \mu\text{m}$  možemo dobiti uzorke pogodne i za merenje透明白度 transparencije klasičnim spektroskopskim metodama.

### 8.2. HEMIJSKA STABILNOST

Ispitivani CVS i odgovarajući tanki filmovi su stabilni na vazduhu, nisu hidroskopni i poseduju visoku hemijsku stabilnost u odnosu na većinu agresivnih sredina. Ne interaguju sa većinom kiselina, a u rastvoru azotne kiseline rastvaraju se veoma sporo. Manje su stabilni u odnosu na bazne rastvore i neke organske rastvarače aminog niza (dimetilamin, pirinin).

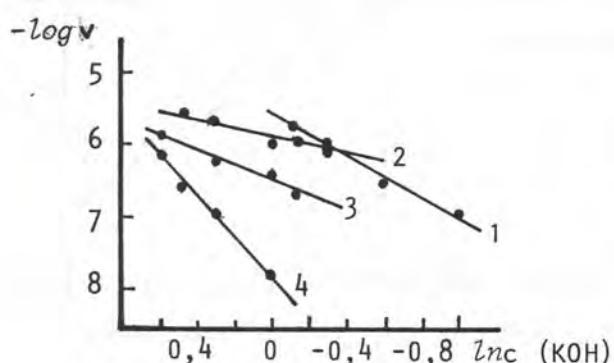
Pokazalo se da je za dobijanje kvalitetne površine pri rastvaranju uzoraka sistema Cu-As-Se-J u bazama ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ) najpogodniji  $2\text{N}$  rastvor za masivno staklo, a  $0.5\text{N}$  za filmove. Takodje se pokazalo da su to optimalne koncentracije za kontrolu datog procesa.

Nadjeno je da hemijska stabilnost kako masivnih, tako i filmova sistema Cu-As-Se-J zavisi od njihovog sastava, tipa i koncentracije rastvarača i temperature. Povećanje koncentracije rastvarača i njegove temperature povećava brzinu rastvaranja. Brzina rastvaranja je određivana metodom merenja mase /17/ po formuli

$$v = \frac{\Delta m}{SM\Delta t} \quad [\text{mol/cm}^2\text{s}] \quad (8.1)$$

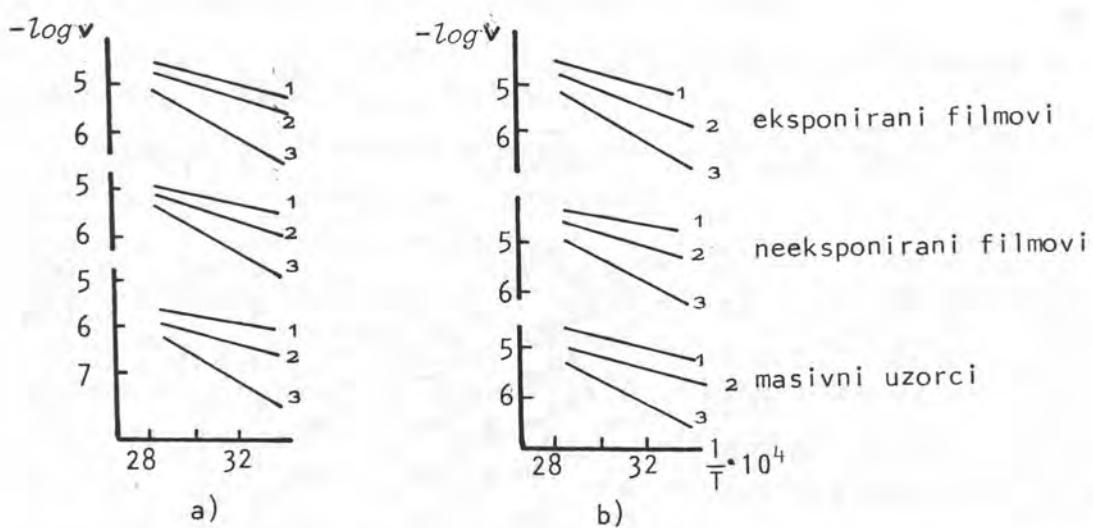
gde je  $\Delta m$  - promena mase za vreme rastvaranja  $\Delta t$ ,  $S$  - površina uzorka,  $M$  - molekulska masa uslovne hemijske jedinice.

Na slici 8.1 je prikazana zavisnost brzine rastvaranja stakala sistema Cu-As-Se-J od koncentracije baze KOH, dok slika 8.2 pokazuje zavisnost ove veličine od tipa rastvarača kod masivnih uzoraka, neeksponiranih i eksponiranih filmova.



Slika 8.1. Zavisnost brzine rastvaranja stakala  $v[\text{mol}/\text{cm}^2 \text{s}]$  sistema  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$  od koncentracije  $c$  baze KOH, pri  $20^\circ\text{C}$ :  
kriva  $1-x=0, 2-x=5, 3-x=10, 4-x=15$

Rezultati pokazuju da povećanje koncentracije bakra dovodi do smanjivanja brzine rastvaranja (slika 8.1). Takva zavisnost hemijske stabilnosti stakala sistema Cu-As-Se-J od koncentracije bakra je najverovatnije posledica formiranja novih složenih prostornih strukturnih jedinica, koje su stabilnije od veza u eutektičkom sastavu. To bi moglo biti jedinice čiji je sastav blizak jedinjenjima  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  i  $\text{CuAsSe}_2$ , o čemu će biti više reči u narednim poglavljima.



Slika 8.2. Temperaturna zavisnost brzine rastvaranja masivnih uzoraka, neeksponiranih i filmova osvetljenih He-Ne laserom sistema  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$  u rastvaraču KOH (a) i  $\text{Na}_2\text{S}$  (b): kriva  $1-x=5, 2-x=10, 3-x=15$

Eksperimenti vezani za proučavanje hemijske stabilnosti od vrste rastvarača, pokazuju da se osvetljeni delovi filma u KOH rastvaraju nešto brže od neosvetljenih, a u rastvoru  $\text{Na}_2\text{S}$  je suprotno. To omogućuje da se na jednom istom uzorku na kome je u normalnim uslovima realizovan "negativni" fotozapis taj proces pojača dopunskom obradom filma u  $\text{Na}_2\text{S}$  ili suprotno, pretvori u "pozitivan" metodom selektivnog nagrizanja u KOH. Jasno, tada je nemoguće ostvariti reverzibilnost zapisa.

### 8.3. ZAPREMINSKA MASA

Zapreminska masa (gustina) uzoraka staklastih poluprovodnika sistema  $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  i  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$  odredjena je klasičnom metodom hidrostatičkih terazija. Masa uzoraka je odmeravana u vazduhu pri temperaturi  $20^\circ\text{C}$  i u demineralizovanoj vodi temperature  $20^\circ\text{C}$  pomoću analitičke vase marke "Mettler" B-6 sa tačnošću od  $\pm 5 \times 10^{-5}$  g.

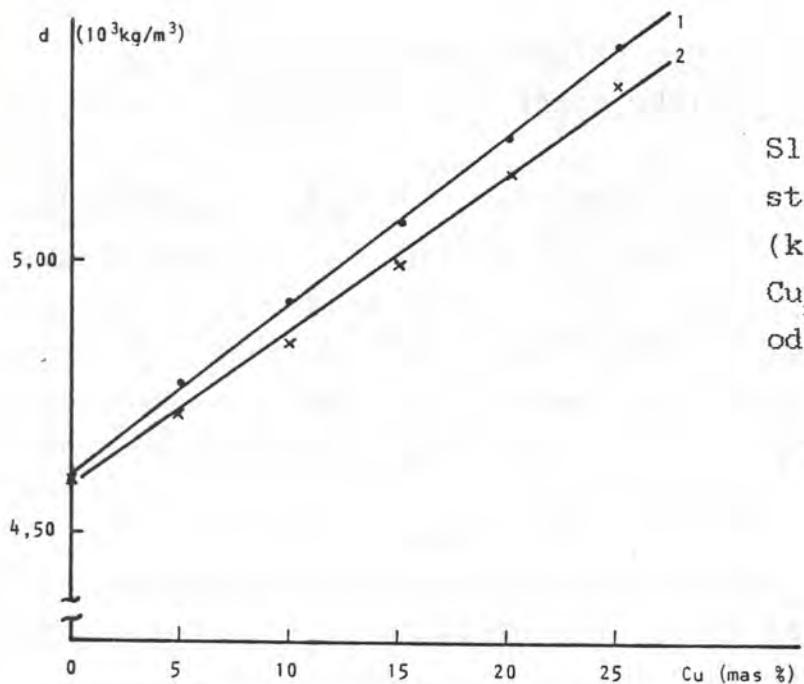
Prilikom određivanja gustine uračunat je uticaj potiska vazduha.

Rezultati merenja su prikazani tabelarno i grafički.

Tabela 8.1.

Gustina stakala sistema  $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  i  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$

uzorak	$d [10^3 \text{ kg/m}^3]$	uzorak	$d [10^3 \text{ kg/m}^3]$
$\text{As}_2\text{Se}_3$	$4.602 \pm 0.002$	$\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$	$4.591 \pm 0.003$
$\text{Cu}_5(\text{As}_2\text{Se}_3)_{95}$	$4.772 \pm 0.002$	$\text{Cu}_5(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{95}$	$4.717 \pm 0.004$
$\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}$	$4.926 \pm 0.004$	$\text{Cu}_{10}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{90}$	$4.845 \pm 0.004$
$\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$	$5.071 \pm 0.002$	$\text{Cu}_{15}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{85}$	$4.990 \pm 0.006$
$\text{Cu}_{20}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}$	$5.218 \pm 0.008$	$\text{Cu}_{20}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{80}$	$5.160 \pm 0.005$
$\text{Cu}_{25}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}$	$5.395 \pm 0.003$	$\text{Cu}_{25}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{75}$	$5.323 \pm 0.003$



Slika 8.3. Zavisnost gustine stakala sistema  $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  (kriva 1) i  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$  (kriva 2) od koncentracije bakra

Jasna je tendencija povećavanja gustine materijala sa povećanjem udela bakra u binarnom As-Se, odnosno ternernom As-Se-J sistemu. Ovo je logična posledica učvršćivanja strukture stakla preko trokomponentnih struktturnih jedinica.

#### 8.4. MIKROTVRDOCA UZORAKA STAKLA

Klasa amorfnih poluprovodničkih stakala tipa  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$  je u okviru izučavanja njihovih opštih mehaničkih osobina podvrgнутa i testiranju na mikrotvrdoču.

Merenja su izvršena pomoću mikroskopa tipa REICHERT MeF<sub>2</sub> sa odgovarajućim dodatnim priborom za ove eksperimente, a nepoznate vrednosti mikrotvrdoće uzorka su izračunate u saglasnosti sa Vickersovom metodom /7, 40/, prema formuli 6.1.1.

Uzorci su najpre mehanički obradživani u obliku planparalelnih pločica dimenzija približno 5mm x 5mm x 2mm, a zatim su polirani prahom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine zrna 0.3 μm. Tako obradjeni uzorci su zatapani u odgovarajuće mehaničke držače zbog specifičnosti laboratorijske opreme.

Za svaki uzorak je analiziran uticaj sile kojom se utiskuje probno telo na mikrotvrdoču. Pri tome je gornja granica tegova bila 60 g, obzirom da se u toku eksperimenata pokazalo da opterećenja veća od ovog izazivaju mehanička oštećenja koja

onemogućuju dobijanje kvalitetnih otisaka indentora.

U cilju smanjenja statističke greške, za svako opterećenje je izvršeno 25 do 30 merenja.

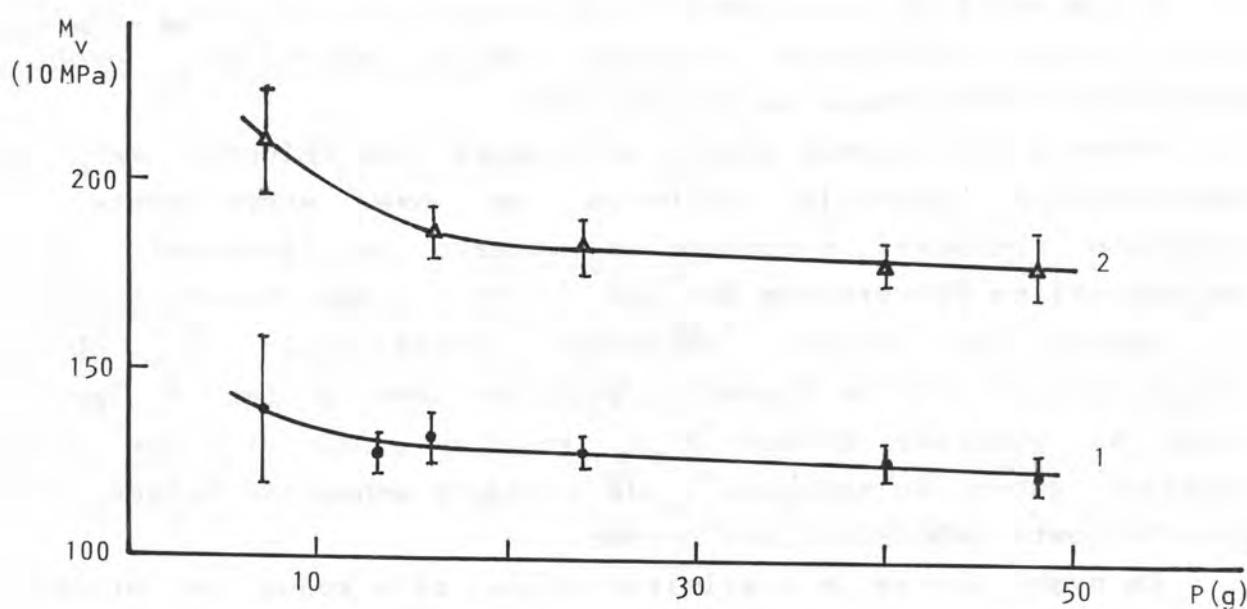
Rezultati merenja dati su tabelarno (T.8.II) i grafički (slika 8.4) za uzorke sa  $x = 0$  i  $x = 15$  at%Cu.

Tabela 8.II. Zavisnost mikrotvrdoće od opterećenja indentora

$P^*[g]$	$As_{38.5}Se_{54}J_{7.5}$		$Cu_{15}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{85}$	
	$H_v [10MPa]$	$\sigma^{**}$	$H_v [10MPa]$	$\sigma^{**}$
9	138.64 ± 18.90	±4.79	210.07 ± 14.50	±1.97
16.5	128.22 ± 4.60	±1.78	-	-
20	131.38 ± 5.53	±2.26	186.28 ± 5.86	±1.42
30	127.64 ± 3.13	±1.64	185.70 ± 6.93	±2.07
50	125.52 ± 5.39	±3.74	179.56 ± 4.18	±1.70
60	121.80 ± 4.13	±3.29	179.88 ± 8.10	±3.60

\* opterećenje indentora

\*\* statistička greška u određivanju dimenzija otiska indentora



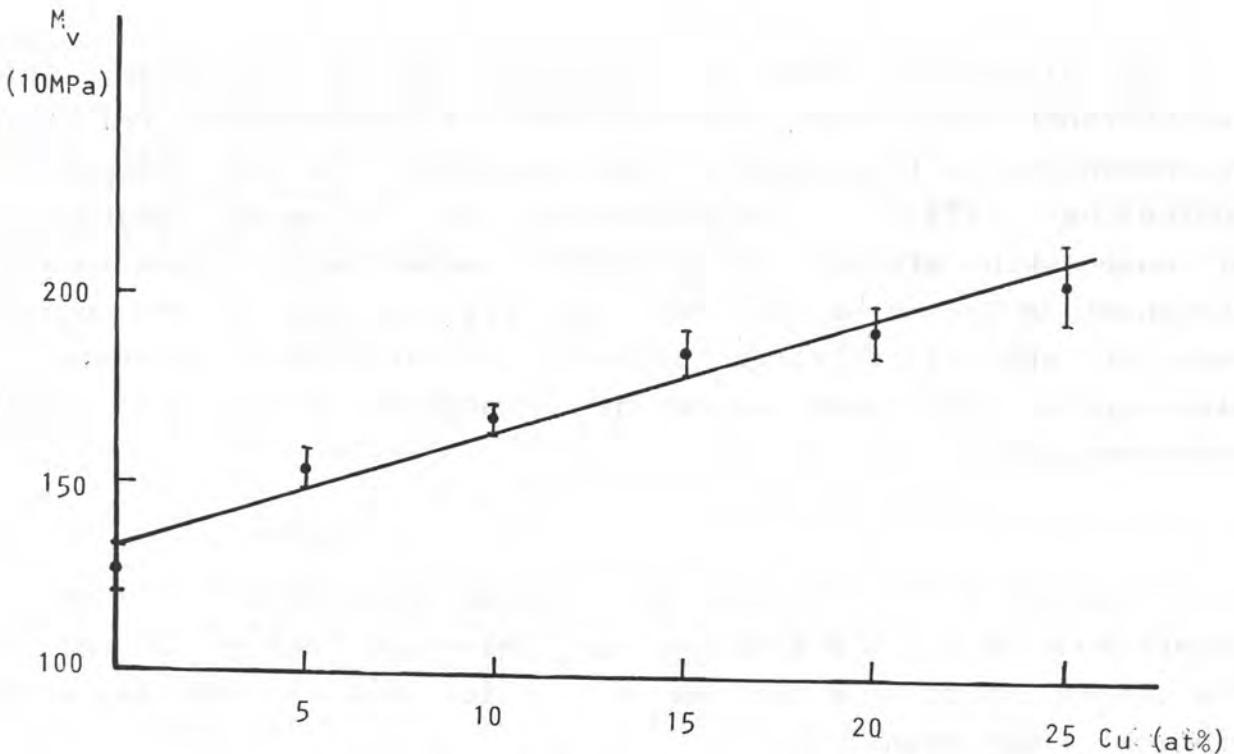
Slika 8.4. Zavisnost mikrotvrdoće od opterećenja za uzorak stakla bez bakra (kriva 1) i sa 15 at% bakra (kriva 2)

Na slici 8.4 može se primetiti da u najvećem delu mikrotvrdoča veoma blago linearno opada sa opterećenjem. Pri malim opterećenjima ta linearnost se ne održava. Oba ova efekta su uobičajena /74/ i objašnjavaju se uticajem postojanja mikronaponskih efekata na površini materijala. Funkcionalna zavisnost je takvog oblika /40/ da pri manjima opterećenjima, kada je spoljni pritisak uporediv sa veličinom površinskog mikronapona, implicira drugačije ponašanje, nego pri vecim opterećenjima.

U tabeli 8.III prikazane su vrednosti mikrotvrdoće pri stalnom opterećenju od 0.294 N (odnosno, pri delovanju tega od 30 g) za sve uzorke ispitivanog sistema, a na slici 8.5 je ta zavisnost graficki ilustrovana.

Tabela 8.III. Mikrotvrdoča stakla sistema  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$  pri konstantnom opterećenju od 30 g

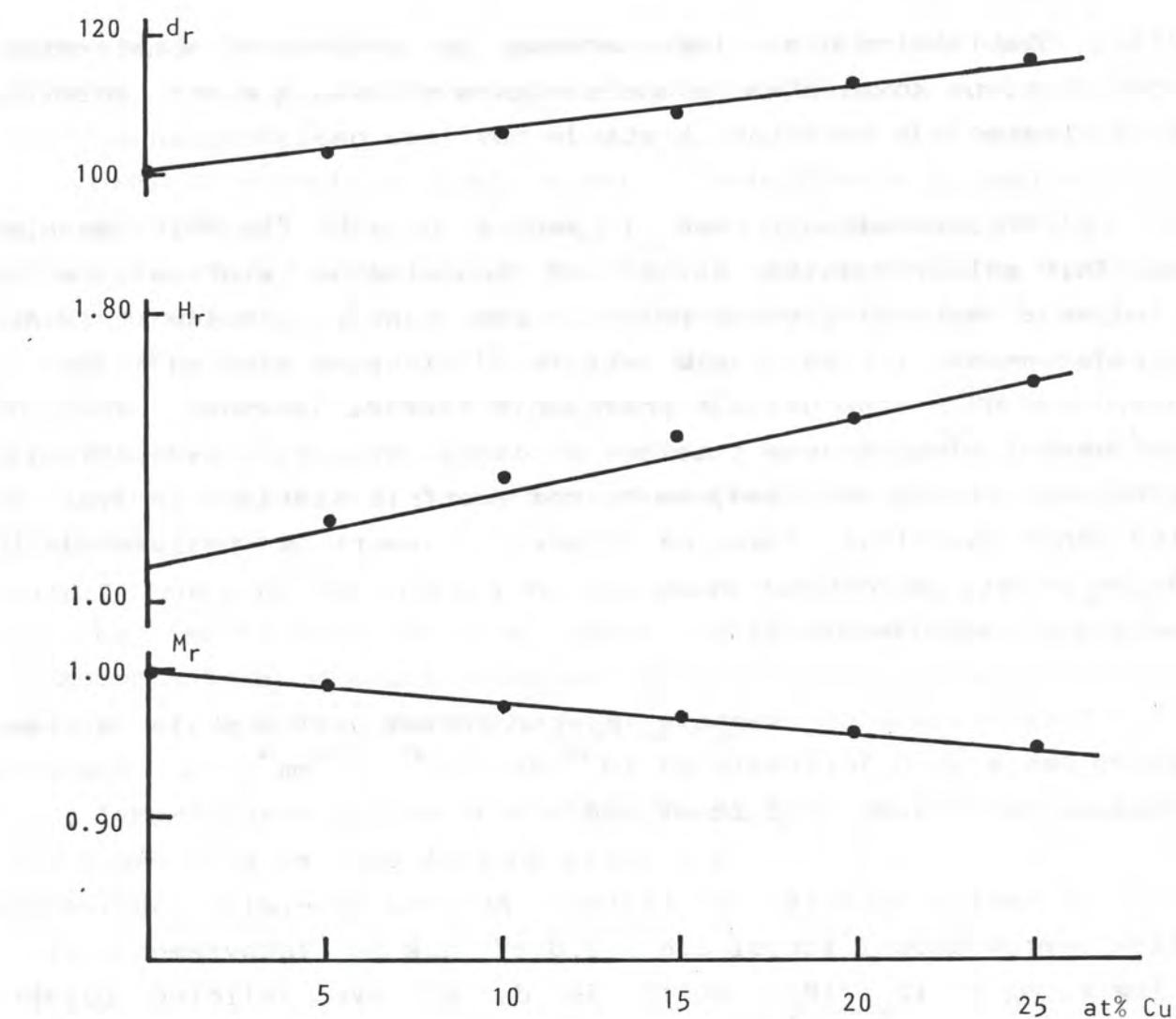
uzorak	$H_V$ [10MPa]	$\sigma^{**}$
$As_{38.5}Se_{54}J_{7.5}$	$127.64 \pm 3.13$	$\pm 1.64$
$Cu_5(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{95}$	$154.54 \pm 4.96$	$\pm 1.95$
$Cu_{10}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{90}$	$173.10 \pm 4.00$	$\pm 1.33$
$Cu_{15}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{85}$	$185.70 \pm 6.93$	$\pm 2.07$
$Cu_{20}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{80}$	$191.79 \pm 6.96$	$\pm 1.98$
$Cu_{25}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{75}$	$204.37 \pm 9.98$	$\pm 2.58$



Slika 8.5. Koncentraciona zavisnost mikrotvrdoće stakala sistema  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$

Na slici 8.6 grafički su prikazane relativna gustina,  $d_r(x) = d[Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}] / d(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})$ , relativna mikrotvrdoća  $H_r(x) = H[Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}] / H(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})$  i relativna molekulska masa  $M_r(x) = M[Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}] / M(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})$  u zavisnosti od koncentracije bakra.

Zapaža se da, za razliku od gustine i mikrotvrdoće koje linearno rastu, molekulska masa linearno opada. To nedvosmisleno ukazuje da uvodjenje bakra prouzrokuje nastajanje takvih novih strukturalnih jedinica koje učvršćuju međumolekularne veze i povećavaju gustinu prosečnog pakovanja. Moglo bi se grubo proceniti da su ovi efekti značajni, obzirom da oni, ne samo da kompenzuju smanjenje molekularne mase, nego promeni gustine daju čak suprotan karakter.



Slika 8.6. Promena relativne gustine, relativne molekulske mase i relativne mikrotvrdoće uzorka  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$  u zavisnosti od koncentracije bakra.

### 8.5. ELEKTROFIZIČKE OSOBINE

Za potpunu karakterizaciju ovakvih materijala svakako da su od značaja elektrofizička svojstva, osobito što je poznato da dodavanje bakra, po pravilu, dovodi do bitnih promena.

Takodje je poznato da uvodenje arsena u amorfni selen dovodi do znatne stabilizacije u odnosu na uticaj defekata i nečistoća

/18/. Stabilizirajuća uloga arsena je posledica obrazovanja trodimenzione kovalentno vezane mrežaste strukture arsen selenida koja obezbeđuje nesmetano kretanje nosilaca nanelektrisanja.

Elektroprovodnost, kao i većina drugih fizičkih osobina amorfnih poluprovodnika, zavisi od tehnologije sinteze, režima hladjenja rastopa, čistoće polaznih komponenti, naknadne termičke obrade sastava i niza drugih faktora. U binarnom sistemu As-Se je utvrđeno da stepen uticaja pobrojanih faktora uglavnom određuje međusobni odnos arsena i selena u datom sastavu. Najstabilnije vrednosti provodnosti nadjene su kod amorfnih sastava u kojima je taj odnos samerljiv. Tako, na primer, u amorfnom poluprovodniku  $As_2Se_3$  elektroprovodnost praktično ne zavisi od stepena čistoće polaznih komponenti /18/.

U zavisnosti od sastava elektroprovodnost stakala sistema As-Se menja se u intervalu od  $10^{-12}$  do  $10^{-15} \Omega^{-1}cm^{-1}$ , a energija aktivacije od 1.30 do 2.22 eV /18/.

Za većinu stakala iz sistema As-Se-J energija aktivacije elektroprovodnosti iznosi 1.6 - 1.8 eV, dok je istovremeno  $11 < -\log \sigma_{200C} < 13$  /18/. Očito je da su ove veličine bliske odgovarajućim za binarne amorfne poluprovodnike tipa As-Se, što ukazuje na zaključak da nove trokomponentne strukturne jedinice  $AsSe_{2/2}J$  koje se formiraju pri uvodjenju joda u arsen selenid praktično nemaju uticaja na elektrofizička svojstva.

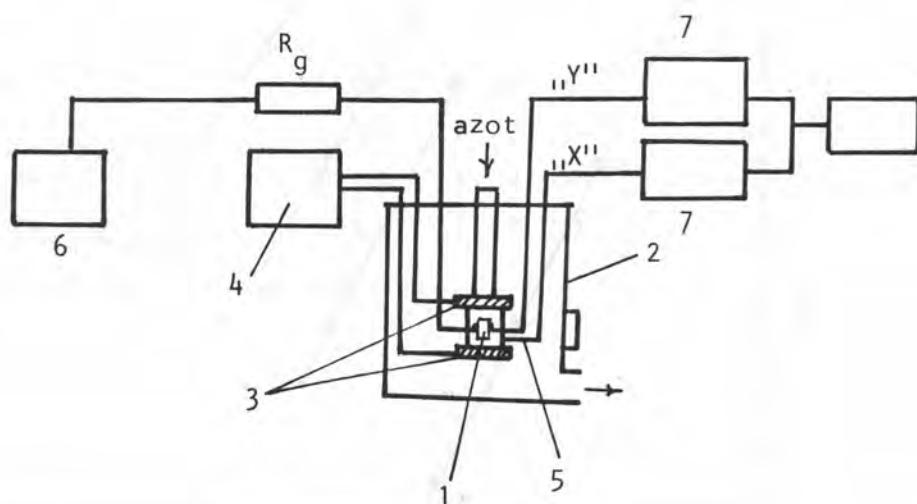
S druge strane, dovodjenje bakra čak i u vrlo malim koncentracijama, u stakla sistema As-Se, bitno utiče na izmenu parametara elektroprovodnosti. Tako na primer, energija aktivacije elektroprovodnosti za staklo  $AsSe$  iznosi 1.95 eV, a za  $AsSeCu_{0.05}$  je 1.4 eV /18/. Generalno se može reci da uvodjenje bakra u stakla kod kojih postoji samerljiv odnos arsena i selena, ne dovodi do narušavanja kontinualne amorfne matrice. Direktna provodnost koja postoji u prostornoj "mreži" stakla arsen selenida je očuvana i pri obrazovanju trodimenzionalih prostornih jedinica tipa  $CuAsSe_2$ . U zavisnosti od povećanja sadržaja bakra, provodnost se u sve većoj meri ostvaruje preko tih novoformiranih strukturalnih

jedinica, a to uslovljava povećavanje ove fizičke veličine i snižavanje energije aktivacije elektroprovodnosti.

Ukoliko se radi o amorfnim poluprovodnicima koji sadrže selen u višku (kao:  $\text{AsSe}_4$  i  $\text{AsSe}_9$ ), ovakva tendencija izmene elektrofizičkih parametara ne postoji. To najverovatnije znači da se pri uvodjenju bakra (u ovim sistemima maksimalna količina je 3 - 5 at %) formiraju jedinjenja bakra koja ne interaguju sa amorfnom "mrežom" arsen selenida, nego se izdvajaju kao mikrocentri. Ove forme se ne vezuju sa osnovnom amorfnom strukturu i blokiraju dominantnu masu stakla ne uzimajući učešće u provodljivosti.

Za ispitivanje uticaja bakra na elektrofizička svojstva trokomponentnih stakala sistema As-Se-J, kao polazni uzorak odabran je, i ovde, sastav  $\text{As}_{38.5} \text{Se}_{54} \text{J}_{7.5}$ .

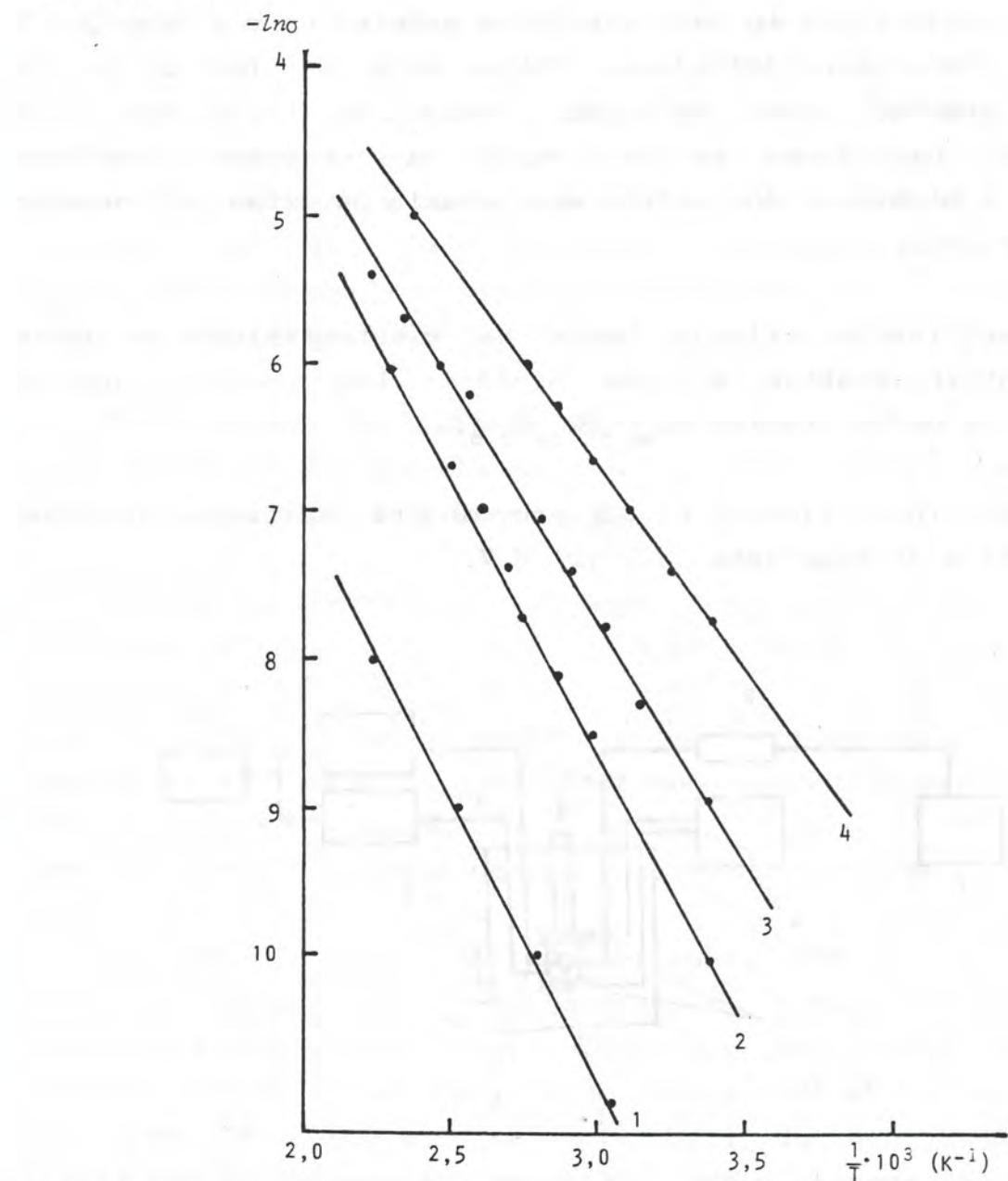
Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti ispitivana je pomoću aparature čija je šema data na slici 8.7.



Slika 8.7. Šema aparature za ispitivanje temperaturne zavisnosti elektroprovodnosti: 1 - uzorak; 2 - kriostat; 3 - grejač sa termoregulatorom (4); 5 - termopar; 6 - izvor napona; 7 - sistem za registraciju temperature ("X") i struje kroz uzorak ("Y")

Uzorci masivnog stakla su za eksperimente šlifovani u obliku pravouglog paralelopipeda dimenzija 1cm x 0.5cm x 0.1cm. Greške pri merenju specifične elektroprovodnosti su bile 3-5 %.

Na slici 8.8 su grafički prikazani rezultati ovih istraživanja.



Slika 8.8. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti stakala  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$ : kriva 1- $x=0$ , 2- $x=5$ , 3- $x=10$ , 4- $x=15$

Iz krivih zavisnosti  $\sigma = f(T)$  za polazno i stakla koja sadrže bakar se može uočiti da se vrednost specifične elektroprovodnosti uzorka povećava sa povećanjem koncentracije bakra. U celom ispitivanom temperaturnom intervalu nadjen je poluprovodnički karakter provodnosti.

Na osnovu formule (6.3.1) izračunata je vrednost energije aktivacije elektroprovodnosti  $E_\sigma$ , odnosno vrednost koja približno odgovara polovini širine zabranjene zone  $E_g^\sigma$ .

U tabeli 8.IV su pored veličine elektroprovodnosti  $\sigma [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$  pri temperaturi od  $20^\circ\text{C}$ , date i vrednosti širine zabranjene zone, a takođe i aproksimativno odredjene vrednosti predeksponencijalnog faktora  $\sigma_0$  u izrazu (6.3.1) gde je  $\sigma_0$  minimum provodljivosti definisana kada je sistem na  $T = 0 \text{ K}$ .

Tabela 8.IV

Parametri elektroprovodnosti stakala  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$

uzorak	$-\log \sigma_{20^\circ\text{C}}$	$\sigma_{20^\circ\text{C}} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$	$\sigma_0 [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$	$E_g^\sigma [\text{eV}]$
$\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$	12.25	$5.62 \cdot 10^{-13}$	3.31	1.48
$\text{Cu}_5(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{95}$	10.10	$7.94 \cdot 10^{-11}$	198.61	1.44
$\text{Cu}_{10}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{90}$	9.05	$8.91 \cdot 10^{-10}$	77.62	1.38
$\text{Cu}_{15}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{85}$	7.80	$1.58 \cdot 10^{-9}$	30.20	1.34

## 9. TERMIČKA STABILNOST I STRUKTURNΑ SVOJSTVA

Metodama diferencijalno-termičke, termogravimetrijske i rendgenske analize u širokom temperaturnom intervalu vršena su kompleksna merenja serije amorfnih uzoraka i nekih kristalnih analoga.

U cilju efikasne analize svih ovih rezultata neophodno je imati u vidu niz činjenica vezanih za modalitete strukturnih jedinica, karakteristike nekih faznih prelaza i tendencije ka kristalizaciji u ovakvim uzorcima.

### 9.1. STRUKTURNΕ JEDINICE

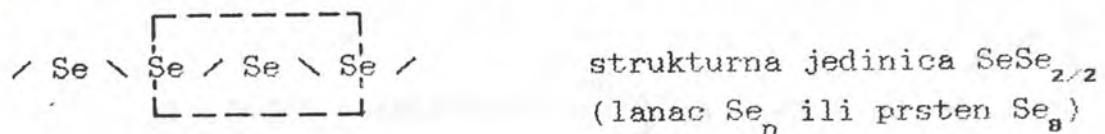
U cilju određivanja tipa strukturnih jedinica koje se pojavljuju u amorfnim poluprovodničkim sistemima As-Se-J sa Cu kao prelaznim elementom izvršena su kompletna termijska ispitivanja relativno složenog četvorokomponentnog sistema  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54.7.5})_{1-x}$  gde je  $x=0, 5, 10, 15, 20$  i  $25$ , uz oslanjanje na odgovarajuće trokomponentne i dvokomponentne sisteme. Pre svega detaljno je analiziran amorfni sistem  $Cu_x(As_2Se_3)_{1-x}$ , amorfno jedinjenje  $Cu_3AsSe_4$ , kao i kristalna jedinjenja  $As_2Se_3$ ,  $Cu_2Se$ ,  $CuAsSe_2$  i  $Cu_3AsSe_4$ .

Na osnovu dosadašnjih saznanja, u složenim sistemima očekuje se prisustvo kako najelementarnijih strukturnih jedinica na bazi amorfног selena, tako i složenih prostornih strukturnih formi.

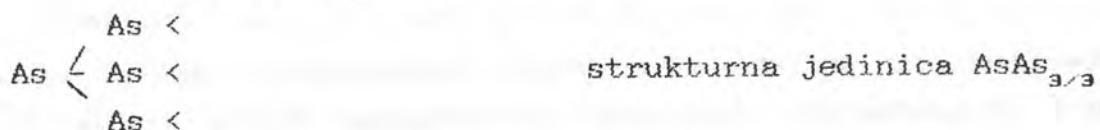
P. L. Müller /140/ je predložio da se sastav stakla izražava u vidu strukturnih jedinica koje uključuju, po mogućnosti, tačno određen broj veza. U kovalentno gradjenim strukturnim jedinicama halkogenidnih stakala maksimalan broj suseda datog atoma je jednak broju valentnih veza koje on može da formira.

Moglo bi se očekivati da u ispitivanom sistemu budu aktuelne sledeće strukturne jedinice:

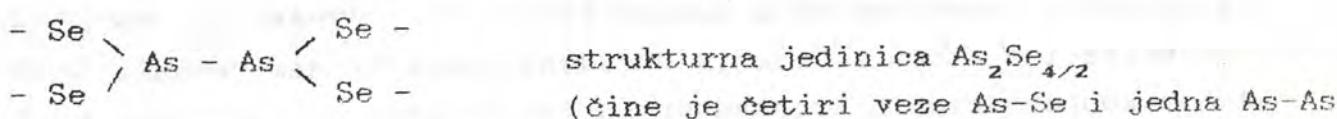
- elementarni selen - karakteristično je formiranje kovalentnih veza svakog atoma sa po dva suseda, pri čemu se obrazuju lančasti polimeri sa različitim stepenima polimerizacije. Na račun deformacije valentnog ugla (odstupanje od  $180^\circ$ ) postoje mnogobrojne kombinacije strukturalnih konfiguracija kao što su prstenasti molekuli u kojima broj članova takodje nije ograničen.



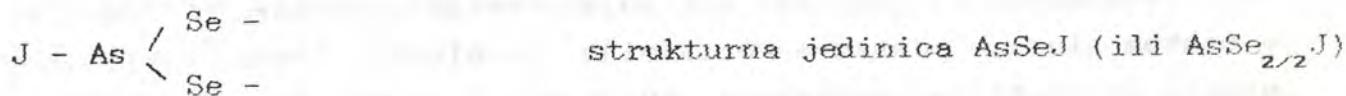
- elementarni arsen



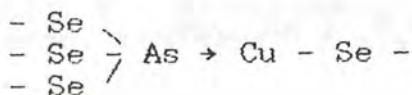
- binarna jedinjenja  $\text{As}_2\text{Se}_3$  i  $\text{AsSe}$  mogu se izraziti kao:



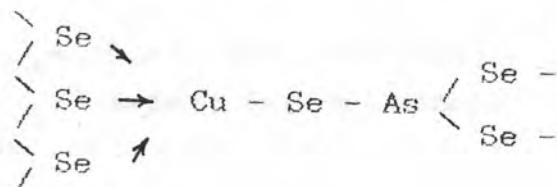
- trokomponentni sistemi  $\text{As}-\text{X}-\text{J}$  (gde je  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )



U trokomponentnim staklima sistema Cu-As-Se, zbog karakteristične sposobnosti bakra da formira koordinaciono-valentne veze sa aresenom, obrazuju se strukturalne jedinice tipa /63/:



Prema drugim autorima /113/, pretpostavlja se da je atom bakra u ovim staklima vezan preko četiri kovalentne veze sa atomima selena, pri čemu koordinacioni broj Se raste sa 2 na 4 sa povećanjem sadržaja bakra, a koordinacioni broj atoma arsena je 3. Sema veza u mreži stakla  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Cu}_2\text{Se})_x$  za  $x = 0.50$  u saglasnosti sa /113/ je:

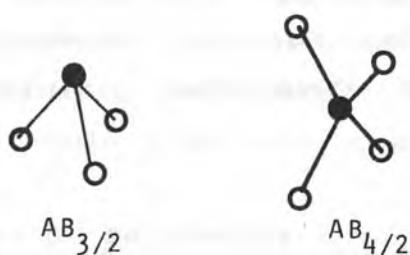


U literaturi su naglašeno prisutne hipoteze o dominiranju tetraedarnih elementarnih jedinica sa atomima bakra u centru /31, 117/:



Uobičajene oznake podrazumevaju da se za "centralni atom" u molekularnoj strukturnoj jedinici halkogenidnog stakla bira atom sa najvećim koordinacionim brojem (slika 9.1). Tada je relativna koncentracija atoma sa manjim koordinacionim brojem jednaka odnosu dvaju koordinacionih brojeva atoma (za binarne rastope tipa  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x$ , gde su A i B dve vrste atoma) i uvek je veći od jedinice.

Trodimenzionalni raspored tih molekularnih strukturnih jedinica u opštem slučaju odražava geometriju kovalentne veze centralnog atoma. To znači da, na primer,  $\text{AB}_{4/2}$  ima tetraedarsku geometriju, a  $\text{AB}_{3/2}$  predstavlja trigonalnu strukturu.



Slika 9.1. Molekulske strukturne jedinice za amorfna jedinjenja  $\text{A}_2\text{B}_3$  i  $\text{AB}_2$  /19/.

Najnovija istraživanja upućuju da obavezno dominiraju tetraedarne elementarne jedinice sa atomima bakra u centru uz prisustvo drugih tetraedarnih jedinica sa arsenom kao centralnim atomom. Te jedinice su povezane direktno ili preko atoma selena u zavisnosti od koncentracije elemenata u konkretnom jedinjenju iz sistema ovog tipa /43/.

## 9.2. TACKA RAZMEKŠAVANJA ( $T_g$ )

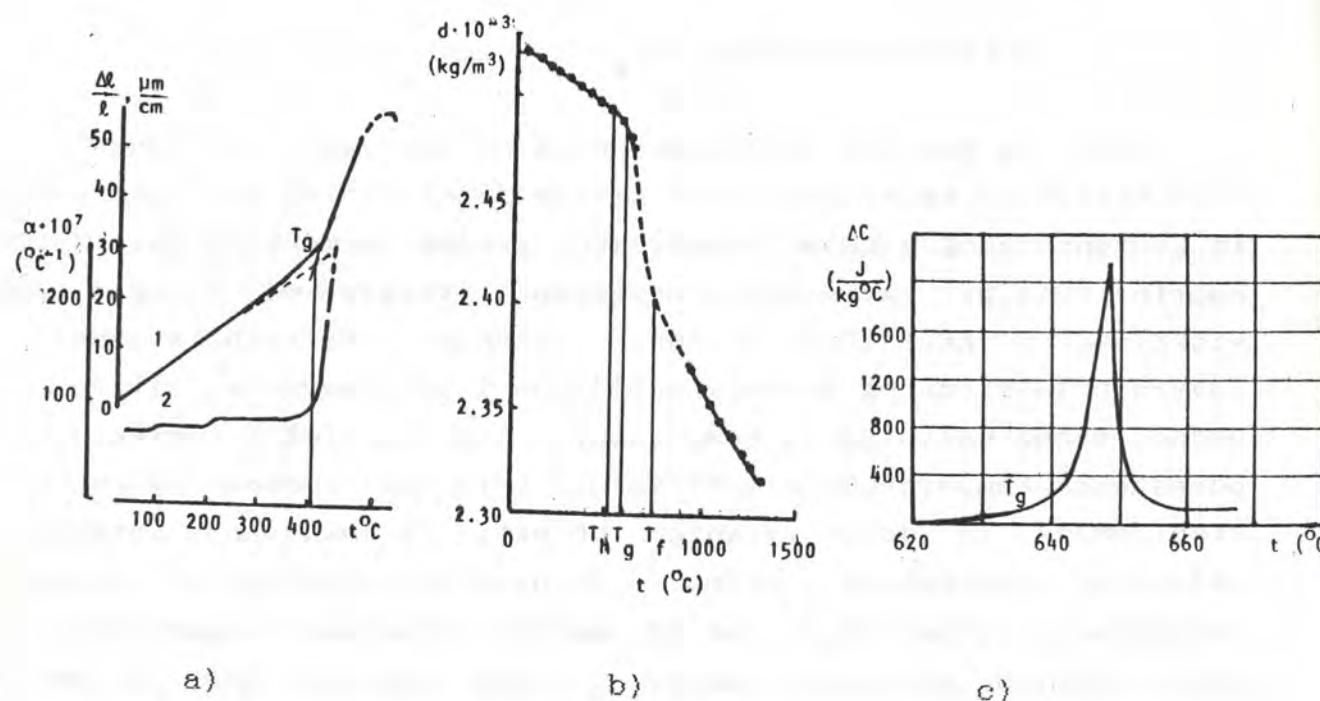
Opšte je poznato da se kao jedna od osnovnih prepoznatljivih karakteristika amorfног stanja smatra fazni prelaz pri zagrevanju iz kondenzovanog u tečno stanje kroz proces razmekšavanja. Naime, amorfna tela pri zagrevanju postepeno prelaze od krтog, preko viskoznog u kapljично - tečno stanje. Karakteristična je reverzibilnost datog procesa topljenja i očvršćavanja, ali ne na jednoj tačno definisanoj temperaturi, nego se efekti detektuju u određenom temperaturnom intervalu - interval razmekšavanja (ili stakljenja). Za donju granicu oblasti razmekšavanja stakla u uslovima zagrevanja uzima se, uslovno, temperatura početka iščezavanja krтosti  $T_h^*$ , dok je gornja granica temperatura pri kojoj nestaju poslednji znaci čvrstog stanja, kao na primer zaostala sposobnost ka povratnim deformacijama pri malim opterećenjima (temperatura fluidnosti  $T_f$ ).

U intervalu razmekšavanja fizička svojstva amorfnih tela trpe velike i brze (anomalne) izmene. Početak naglih izmena svojstava u procesu zagrevanja obično je pri temperaturi nešto višoj od  $T_h$ . Ta temperatura se naziva temperaturom transformacije i označava se simbolom  $T_t$  (u procesu zagrevanja) ili  $T_g$  (u procesu hladjenja). (U literaturi se mnogo češće nailazi na oznaku  $T_g$  bez obzira na smer izmene temperature).

---

\* Indeksi uz  $T$  označavaju: h - hard (čvrst), t - transitional (prelazni), g - glassforming (koji formira staklo), f - flowing (tečan, fluidan)

Tačka razmekšavanja  $T_g$  se eksperimentalno određuje kao naročita tačka na krivama koji predstavljaju temperaturne promene nekih fizičkih veličina (linearno izduženje, zapremina, viskoznost, gustina, modul elastičnosti, indeks prelamanja, električni otpor, specifični topotni kapacitet - slika 9.2). U tački  $T_f$  se završava anomalni tok izmena svojstava.



Slika 9.2. a) Krive širenja stakla F6: 1 - izduženje uzorka, 2 - koeficijent širenja /7/, b) Izmena gustine stakla  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  sa temperaturom /91/, c) Promena specifičnog topotnog kapaciteta barijum-borosilikatnog stakla u oblasti razmekšavanja /7/

### 9.3. TENDENCIJA KA KRISTALIZACIJI CVS

Obzirom da je energijsko stanje amorfognog sistema metastabilno, pri povoljnim spoljašnjim uslovima može doći do pojave samokristalizacije koja je uslovljena karakteristikama i odnosom sastavnih komponenti, kao i uticajem spoljašnjih parametara (temperatura, pritisak, elektromagnetsko zračenje i drugo). Kristalizacija stakla je spontan proces na temperaturama

ispod krive likvidusa i odvija se bez ulaganja spoljašnjeg rada.

Stabilnost stakla je posledica sastava i tehnološkog postupka dobijanja. Naime, stakla istog sastava, ali dobijena pri različitim uslovima, mogu imati različitu strukturu i razlikovati se po osobinama u zavisnosti od udaljenosti od ravnotežnog stanja. Stakla dobijena hladjenjem rastopa su znatno stabilnija u odnosu na kristalizaciju nego uzorci dobijeni naparavanjem na podlogu /134/. Stakla čiji je sastav blizu granice obrazovanja stakla su manje stabilna od onih čiji je sastav duboko unutar te oblasti, pa pri sporom zagrevanju može doći do pojave kristalizacije i razdvajanja pojedinih faza. Dalje zagrevanje supstance dovodi do topljenja nastalih faza i, potom, do termičke dekompozicije sa potpunim ili, češće, delimičnim gubitkom mase.

As-Se. Kristalizaciona sposobnost stakala sistema As-Se je relativno mala. Najveću sposobnost poseduju elementarni amorfni selen i staklo  $As_2Se_3$ ; samo za njih su detektovani efekti kristalizacije pri diferencijalno-termičkoj analizi. Kod stakala drugih sastava na DTA krivama se pojavljuje samo jedan endotermni efekat koji odgovara  $T_g$ . Smanjenu kristalizacionu sposobnost imaju stakla čiji je sastav blizak eutektičkom /18/.

U sistemu  $Se-As_2Se_3$  ni staklo eutektičkog sastava ne kristališe u potpunosti, dok drugi sastavi kristališu samo delimično prilikom dugog termičkog odgreva /37/.

As-Se-J. Ova stakla su lako topljiva, a temperatura razmekšavanja se menja u intervalu  $20 - 160^{\circ}C$  u zavisnosti od sadržaja joda /18/.

Stakla  $AsSe_xJ_y$  se karakterišu niskom kristalizacionom sposobnošću. Kristalizacija se javlja u sistemima sa relativno velikim sadržajem joda, pri temperaturama od  $100 - 180^{\circ}C$  /130/, a znatno zavisi i od odnosa arsena i selenia. Pokazano je da stakla sa samerljivim sadržajem ovih elemenata ( $Se/As = 0.8 - 1.5$ ) pri DTA kristališu samo kada je u njihovom sastavu  $\sim 25$  at% joda, a ona koja su obogaćena selenom ( $Se/As = 9$  i  $20$ ), pri uvodjenju 15,

odnosno 5 at% J /18/.

U staklima sa samerljivim sadržajem As i Se jod prvenstveno interaguje sa arsenom, a malu kristalizacionu sposobnost određuju prisutne prostorne strukturne jedinice ( $\text{AsSe}_{2/2}\text{J}$ ,  $\text{AsSe}_{3/2}$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_{4/2}$ ,  $\text{AsAs}_{3/3}$  i dr.). Tendencija ka kristalizaciji kod drugog tipa stakala ovog sistema se povećava na račun interakcije joda i sa selenom. Raskidajući složene ciklične i prstenaste forme selena u višku, jod omogućuje obrazovanje heksagonalne kristalne modifikacije selena /18/.

Cu-As-Se. Kristalizacioni afinitet stakala iz trokomponentnog sistema Cu-As-Se zavisi kako od odnosa arsena i selen, tako i od udela bakra u njima. Na primer, stakla sastava  $\text{AsSeCu}_x$  kristališu u temperaturnom intervalu  $300 - 340^\circ\text{C}$  ako je udeo bakra veći od 15 at%, dok se kristalizacija u procesu DTA za  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Cu}_x$ ,  $\text{AsSe}_{2.0}\text{Cu}_x$  i  $\text{AsSe}_{2.5}\text{Cu}_x$  javlja već pri  $1.5 - 2.0$  at% Cu, a na temperaturama  $270 - 330^\circ\text{C}$ ,  $220 - 325^\circ\text{C}$  i  $205 - 290^\circ\text{C}$ , respektivno /146/.

Sistemi tipa  $\text{AsSe}_x\text{Cu}_y$  ( $x \leq 2.5$ ) u oblasti formiranja stakla daju homogene, amorfne materijale, a jedino je kod sastava na granici obrazovanja stakla moguća pojava kristalne faze  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ . Sa povećanjem udela Se u osnovnoj matrici stakla povećava se kristalizaciona sposobnost. Masivni uzorci bez prisustva bakra ne ispoljavaju kristalizaciju, dok se uvodjenjem Cu u sastav uočava na karakterističnoj temperaturi kristalizacije  $T_{\text{Cr}}$  faza  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ . Značajno je pomenuti da ako se radi o izmrvljenim, praškastim uzorcima može se pojaviti kristalizacija i kod binarnog sistema As-Se, bez dodatka bakra.

Kristalizaciona sposobnost amorfognog stanja se određuje prema postojanju i veličini egzotermnih efekata kristalizacije koji se zapažaju na krivama diferencijalno-termičke analize (DTA), a koji slede neposredno iza endoternognog efekta razmekšavanja stakla. Razlika izmedju temperature razmekšavanja  $T_g$  i temperatupe kristalizacije  $T_{\text{Cr}}$  faze koja je karakteristična za dati sistem je vrlo indikativan i merodavan kriterijum za određivanje

kristalizacionog afiniteta stakla: što je ta razlika manja, veća je kristalizaciona sposobnost.

Prisustvo bakra u sistemima  $\text{AsSe}_x\text{Cu}_y$  ( $x \leq 2.5$ ,  $y > 0$ ) ima presudan uticaj na temperaturnu razliku  $\Delta T = T_g - T_{Cr}$ , odnosno kristalizacioni afinitet. U procesu DTA pored kristalne faze  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  (ona preovladava u strukturama sa više od 5 at% Cu, /146/), mogu se zapaziti i efekti čije postojanje ukazuje na prisustvo faza  $\text{AsSe}$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  i drugih, a takođe i na topljenje pojedinih kristala, kao i dekompoziciju pri višim temperaturama.

Stakla tipa  $\text{AsSe}_{4.0}\text{Cu}_y$  i  $\text{AsSe}_{p.0}\text{Cu}_y$  su heterogena. Već male koncentracije bakra u As-Se matrici, dovode do raslojavanja pri čemu je u gornjim slojevima osnovna faza stakla, a u donjim kristalna faza  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  /146/. Takva struktura uslovljava da se na DTA krivama posle endoternog efekta razmekšavanja, zapaža sasvim mali efekat kristalizacije i izraženi efekti topljenja kristalne faze. Pošto su kristalni delići  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  kod ovih stakala "zamaskirani" od strane osnovne matrice  $\text{AsSe}_x$  ( $x \geq 4$ ), oni ne utiču na fizičke osobine. Time se može objasniti i činjenica da se temperatura razmekšavanja ovih stakala ne menja sa promenom koncentracije bakra, već zavisi samo od arsено-selenidne strukture stakla (tabela 9.I) /18/.

Tabela 9.I. Temperatura razmekšavanja i širina zabranjene zone stakala  $\text{AsSe}_x\text{Cu}_y$  ( $x = 4; 9$ ;  $y = 0$ ;  $0.1$ ;  $0.3$ )

sastav	$T_g$ [°C]	$E_\sigma$ [eV]	sastav	$T_g$ [°C]	$E_\sigma$ [eV]
$\text{AsSe}_4$	87	1.98	$\text{AsSe}_9$	68	2.22
$\text{AsSe}_4\text{Cu}_{0.1}$	86	1.99	$\text{AsSe}_9\text{Cu}_{0.1}$	67	2.46
$\text{AsSe}_4\text{Cu}_{0.3}$	87	1.98	$\text{AsSe}_9\text{Cu}_{0.3}$	65	2.52

## 9.4. DIFERENCIJALNO-TERMICKA ANALIZA MASIVNIH UZORAKA

### 9.4.1. Derivatografska merenja

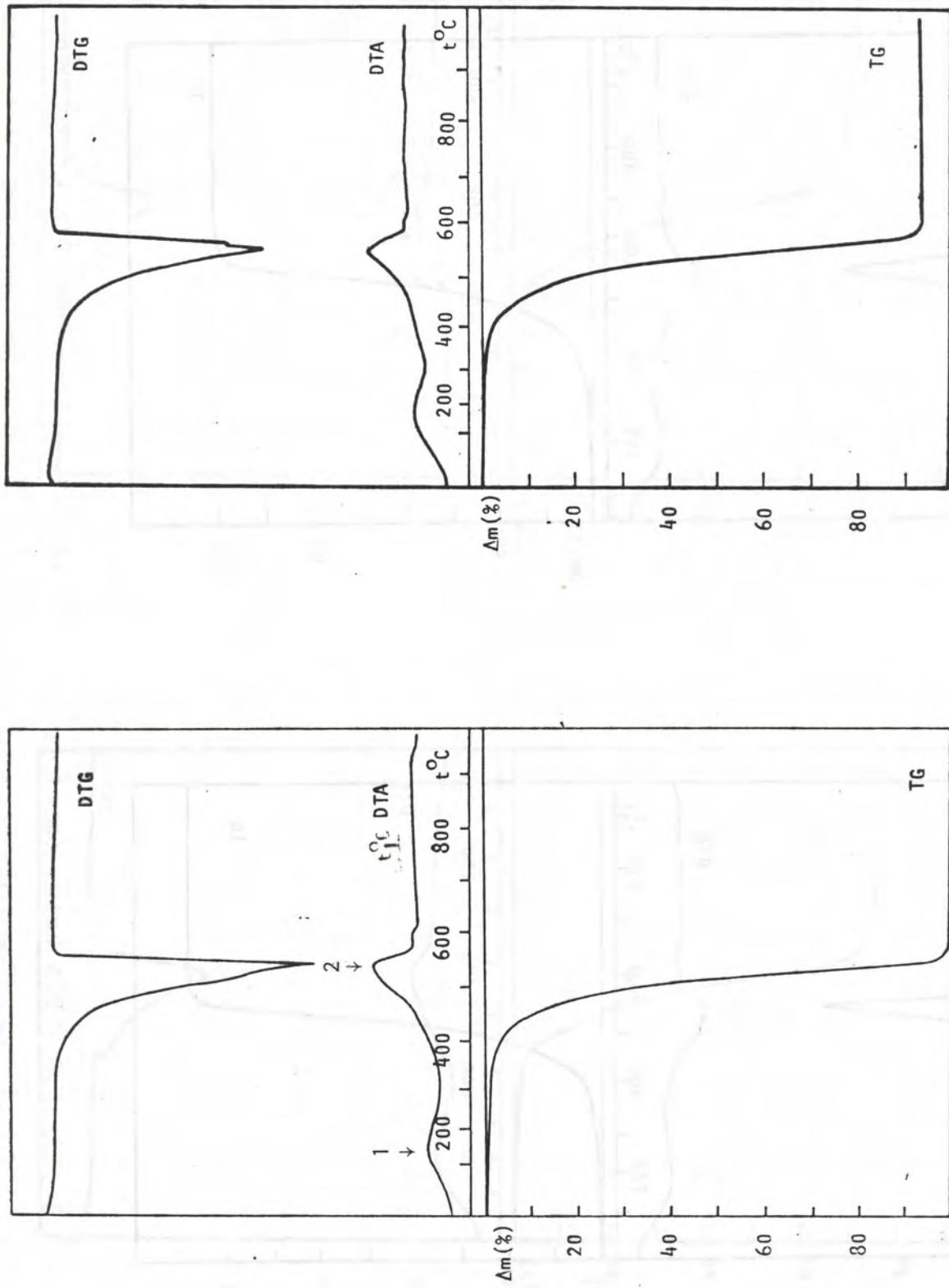
U cilju iznalaženja bitnih "termičkih" karakteristika, kao što su temperatura razmekšavanja, oblast egzistencije amorfne faze, tendencija ka kristalizaciji ili početak dekompozicije datog sastava, izvršena su kompletna derivatografska merenja amorfnih masivnih uzoraka tipa  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$ , gde je  $x = 0,5, 10, 15, 20, 25$ . Zbog relativne složenosti sistema, kao i činjenice da je do sada u literaturi malo podataka o uzorcima arsено-selenidnih stakala dopiranih sa bakrom, a za četvorokomponentni sistem Cu-As-Se-J se može čak reći da je sasvim neistražen, ukazala se potreba da izvršimo kompletan termički ispitivanja trokomponentnog amorfognog sistema  $Cu_x(As_2Se_3)_{1-x}$  ( $x = 0,5, 10, 15, 20, 25$ ) kao i odgovarajućih jedinjenja za koje se, kao što je ranije rečeno, očekuje da čine strukturne jedinice ovih složenih amorfnih poluprovodnika.

Praćenje entalpijskih promena i izmena mase sa temperaturom sintetisanih stakala i kristalnih jedinjenja vršeno je pomocu automatskog derivatografa (MOM, Budimpešta, model 1000).

Zagrevanje 100 mg uzorka u keramičkom tiglu (zbog prisustva As upotreba kvalitetnih platinskih tiglova se ovde izbegava), je vršeno od sobne temperature do  $1000^{\circ}\text{C}$ , brzinom od  $10^{\circ}/\text{min}$ .

Procesi su započinjani u atmosferi vazduha, a kao standard je korišćen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

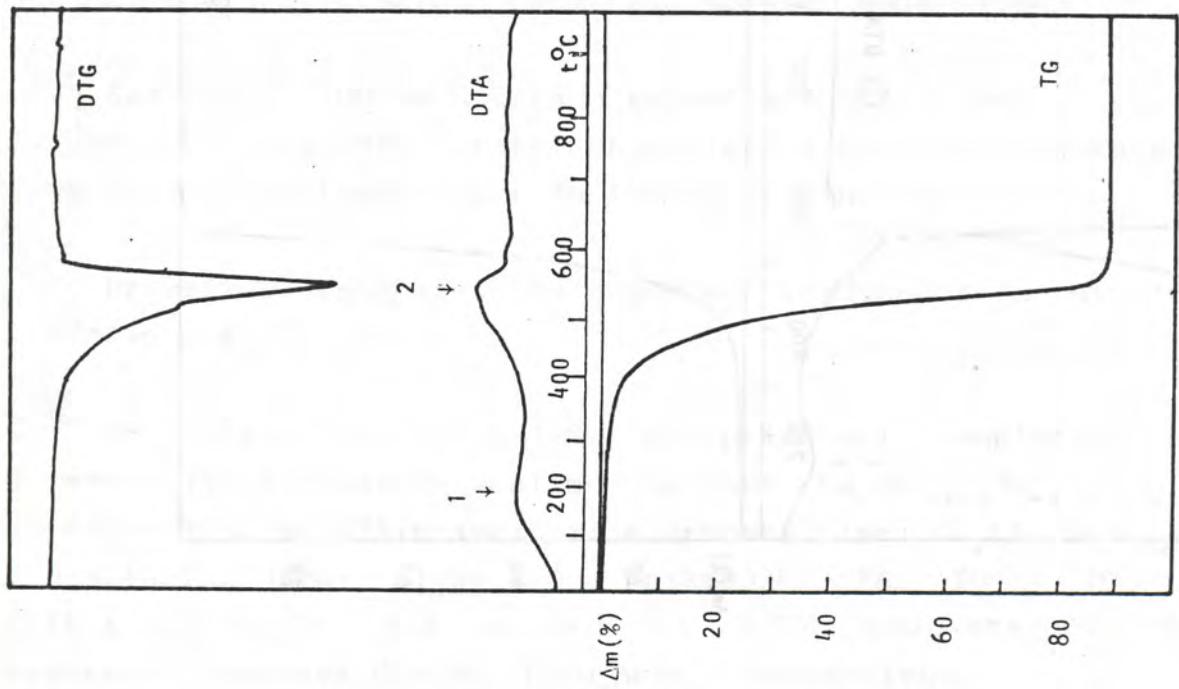
Na slikama 9.3.1.-9.3.6. su prikazani kompletni snimci diferencijalno-termičke analize uzoraka  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$ , a na slici 9.4. su DTA krive serije uzoraka tipa  $Cu_x(As_2Se_3)_{1-x}$ , ( $x = 0,5, 10, 15, 20, 25$ ). Slika 9.5. prikazuje DTA, TG i DTG krive kristalnog  $Cu_2Se$ , dok su 9.6. i 9.7. odgovarajući snimci kristalnih sastava  $CuAsSe_2$  i  $Cu_3AsSe_4$ , respektivno.



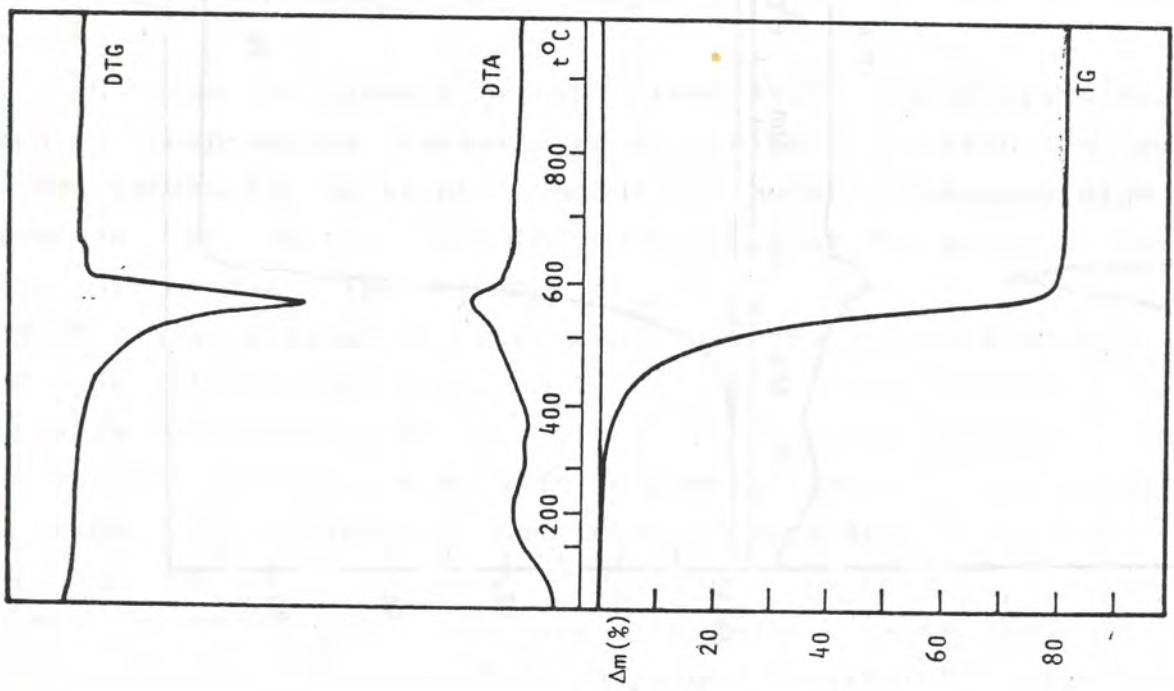
Slika 9.3.1. TG, DTG i DTA krive amorfног полупроводника As<sub>38.5</sub>Se<sub>54.5</sub>J<sub>7.5</sub>

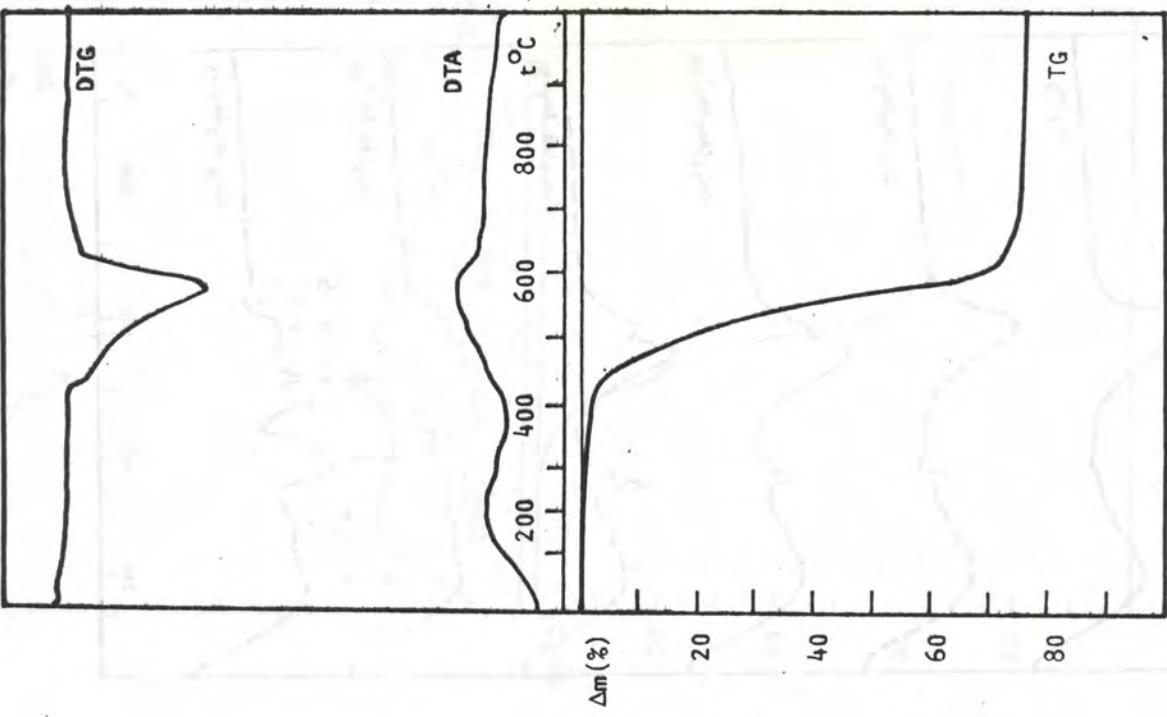
Slika 9.3.2. TG, DTG i DTA krive amorfног полупроводника Cu<sub>5</sub>As<sub>36.0</sub>Se<sub>54.0</sub>J<sub>7.1</sub>

Slika 9.3.4. TG, DTG i DTA krive amorfog poluprovodnika  $\text{Cu}_{15}\text{As}_{32.7}\text{Se}_{45.3}\text{O}_4$

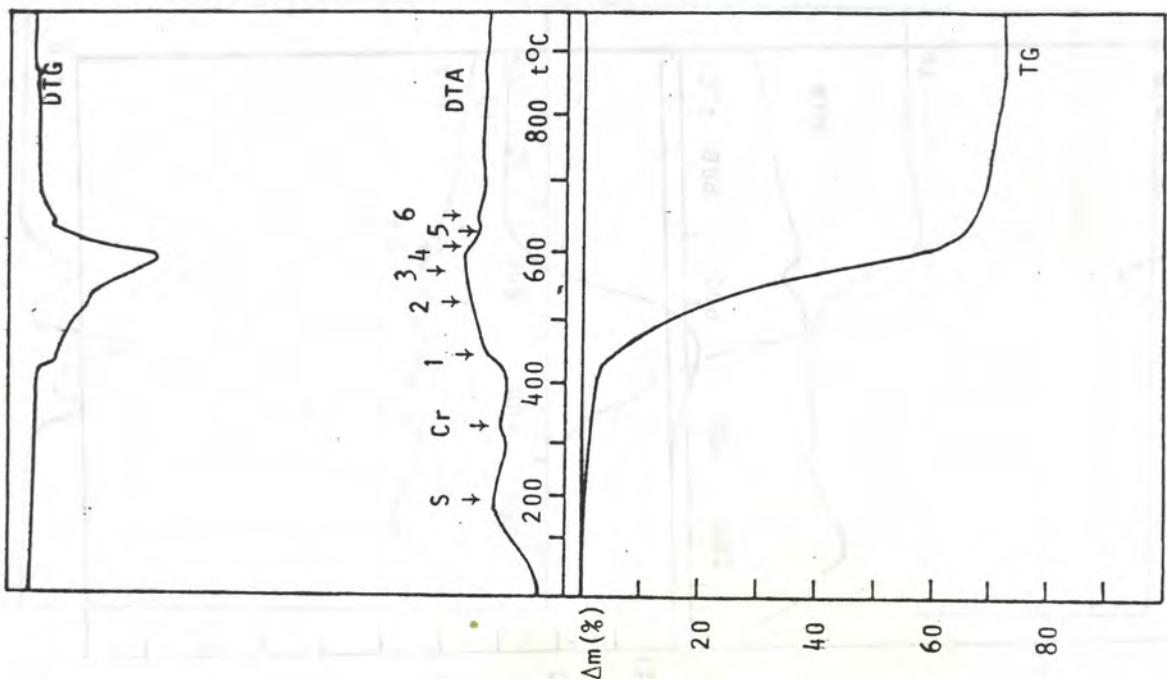


Slika 9.3.3. TG, DTG, DTA krive amorfog poluprovodnika  $\text{Cu}_{10}\text{As}_{34.7}\text{Se}_{45.3}\text{O}_7$

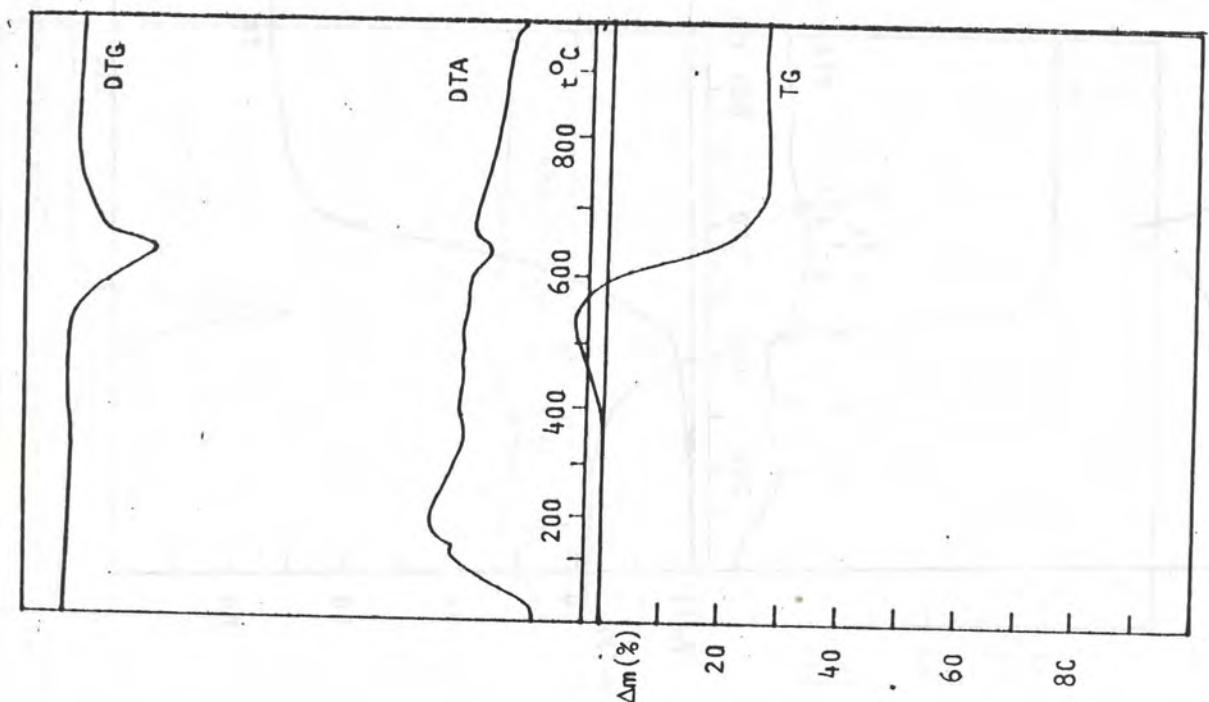




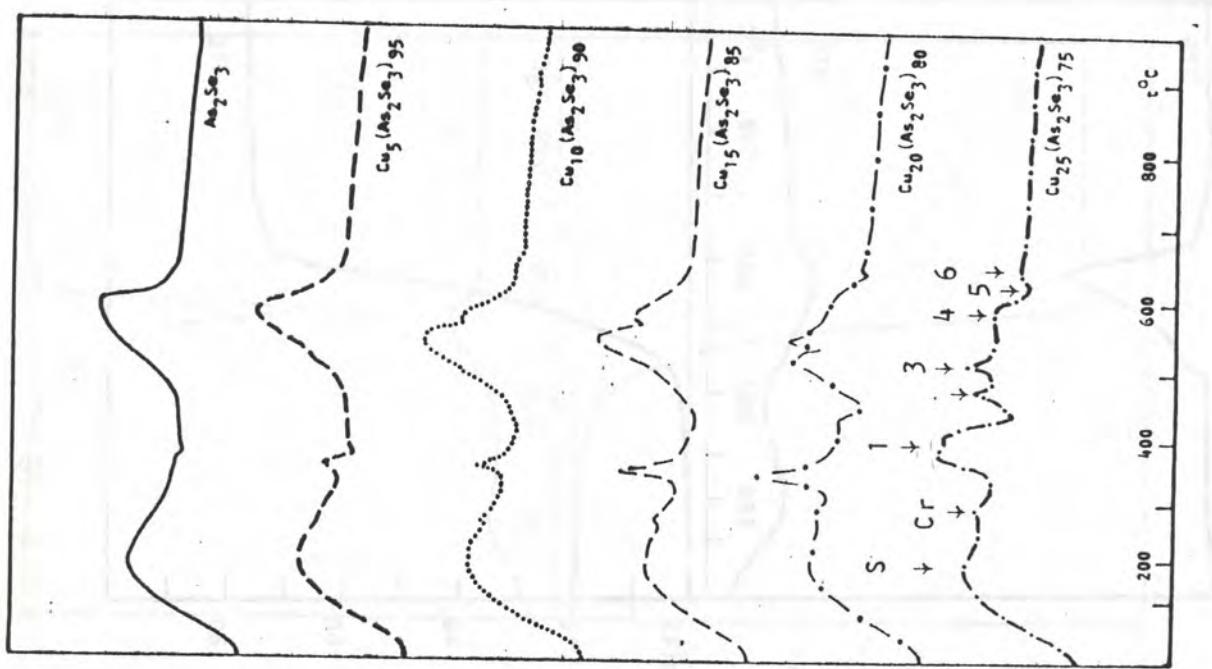
Slika 9.3.5. TG, DTG i DTA krive amorfног полупроводника  $\text{Cu}_{2\text{O}}\text{As}_{30.8}\text{Se}_{43.2}\text{J}_6$

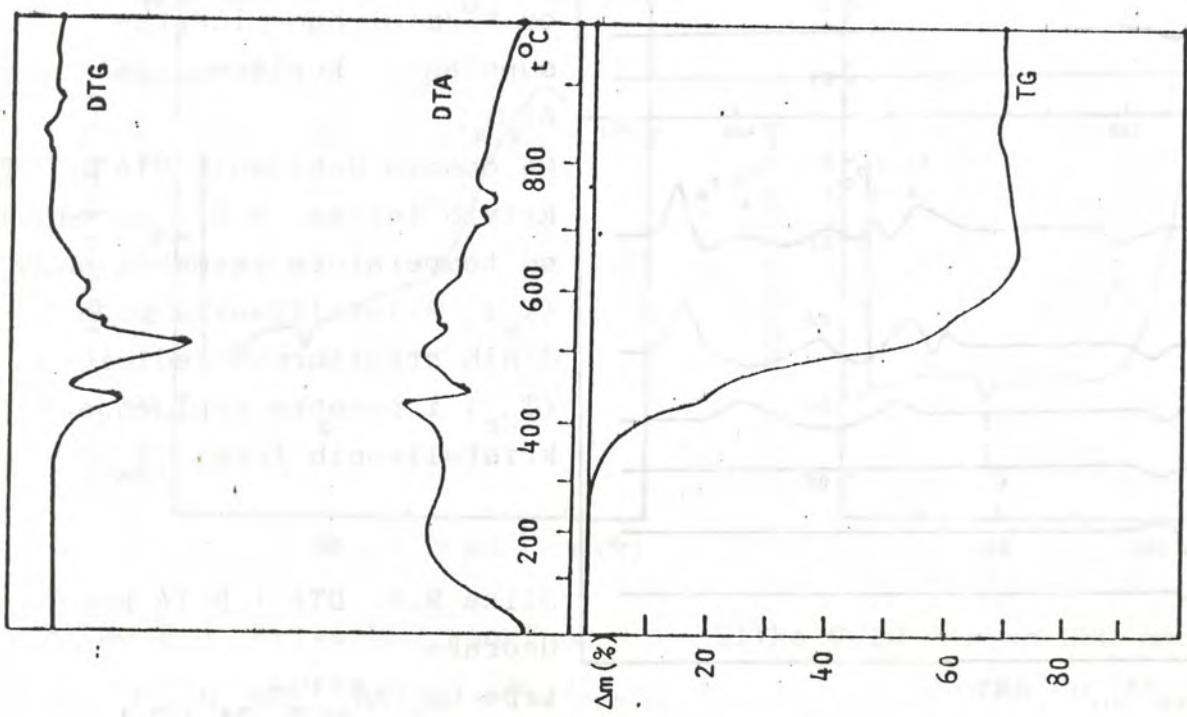


Slika 9.3.6. TG, DTG i DTA krive amorfног полупроводника  $\text{Cu}_{125}\text{As}_{20.9}\text{Se}_{40.5}\text{S}_{5.6}$

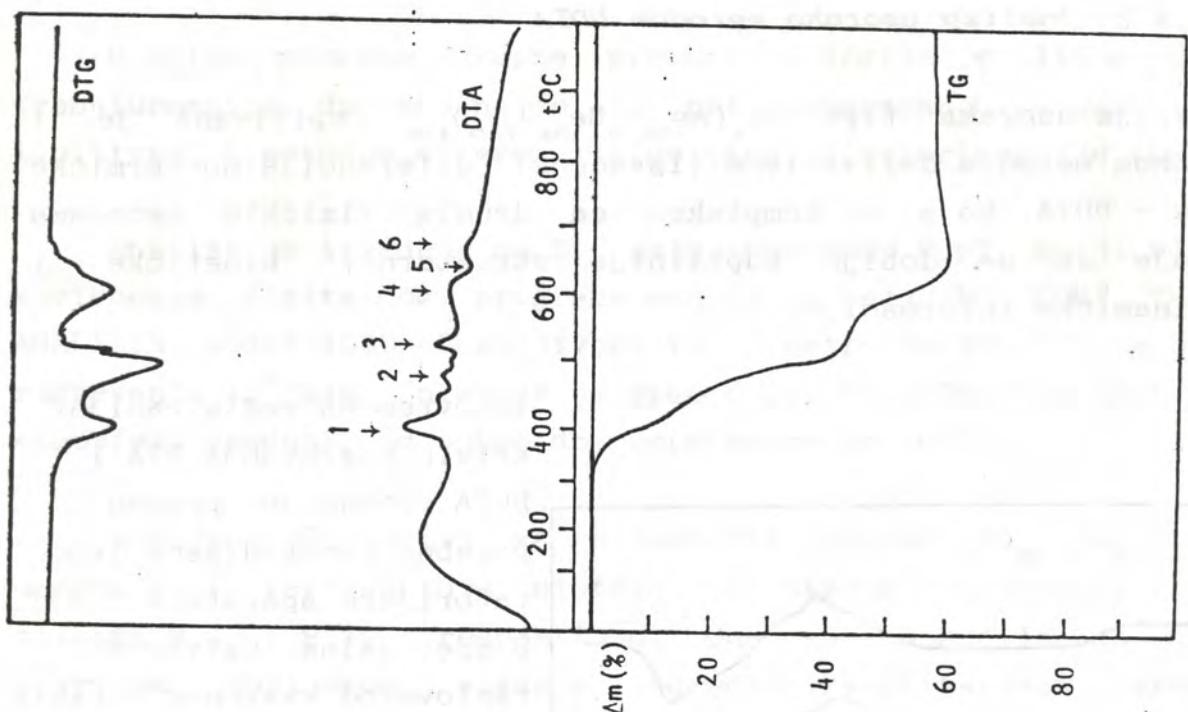


Slika 9.4. DTA krive uvozaka sistema Cu(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>95</sub>-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>





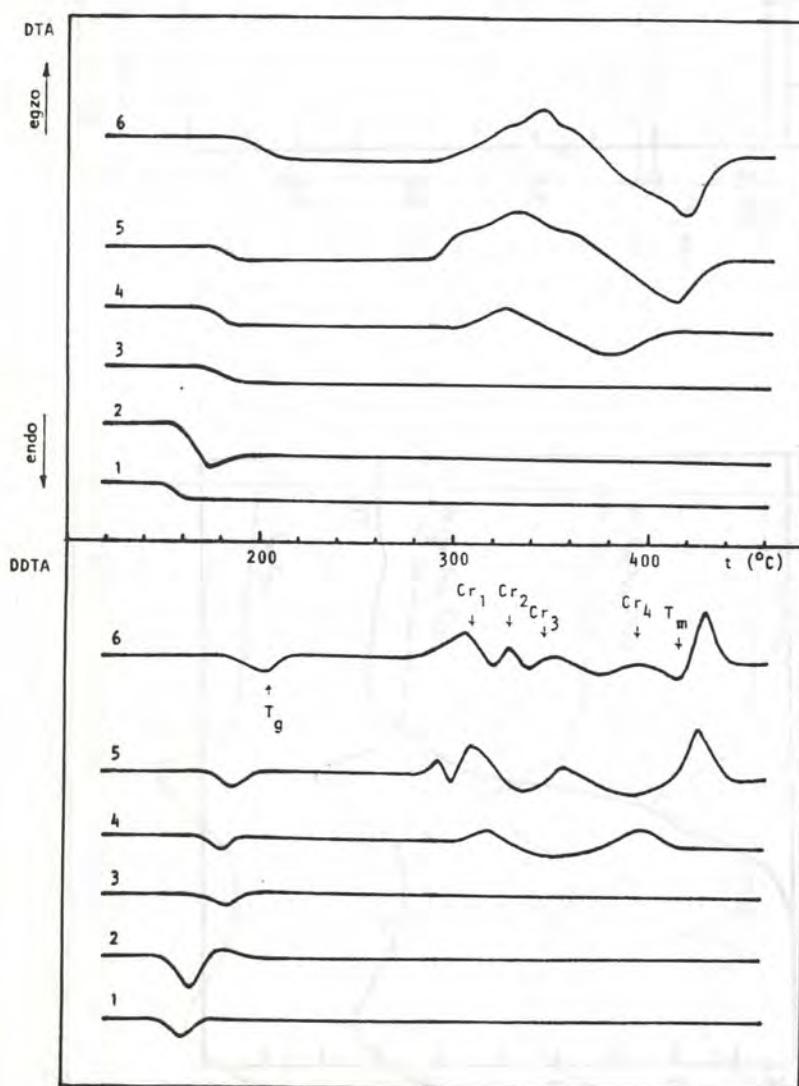
Slika 9.6. Derivatogram kristalnog jedinjenja  $\text{CuAsSe}_2$



Slika 9.7. Derivatogram kristalnog jedinjenja  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$

#### 9.4.2. Analiza uzoraka metodom DDTA

Serija uzoraka tipa  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$  ispitivana je i dinamičkom metodom derivativne (izvedene) diferencijalno-termičke analize - DDTA koja u kompleksu sa drugim fizičkim metodama omogućuje da se dobiju suptilnije strukturne, kinetičke i termodinamičke informacije.



Istovremena registracija krivih zagrevanja DTA i DDTA vršena je pomoću posebno konstruisane laboratorijske aparature /41/. U specijalne zatvorene tiglove od kvarcnog stakla odmereno je po 1 g sprašenog uzorka (dimenzija zrna  $\sim 1.0 - 1.5$  mm) i zagrevano do  $450^{\circ}\text{C}$  brzinom od  $5^{\circ}/\text{min}$ . Kao inertna supstanca korišćen je  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Na osnovu dobijenih DTA i DDTA krivih (slika 9.8) odredjene su temperature razmekšavanja ( $T_g$ ), kristalizacije pojedinih strukturalnih jedinica ( $T_{Cr}$ ) i početka topljenja kristaliziranih formi ( $T_m$ ).

Slika 9.8. DTA i DDTA krive uzoraka

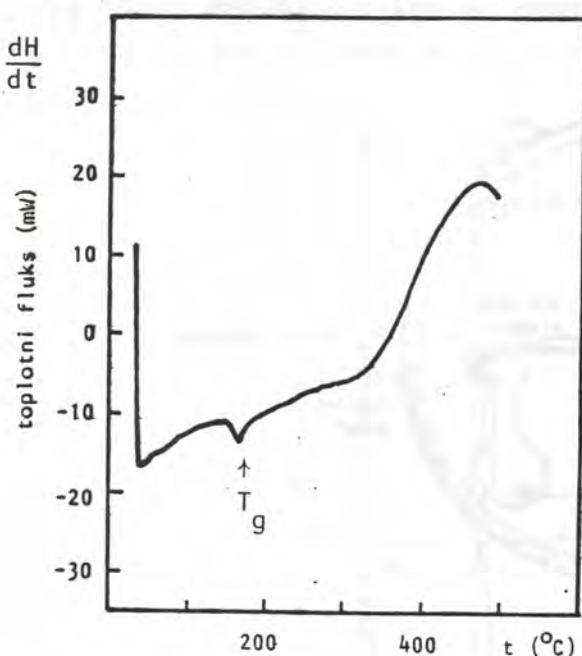
tipa  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$ : kriva  $1-x=0$ ,  $2-x=5$ ,  $3-x=10$ ,  $4-x=15$ ,  $5-x=20$ ,  $6-x=25$

#### 9.4.3. DSC analiza uzorka

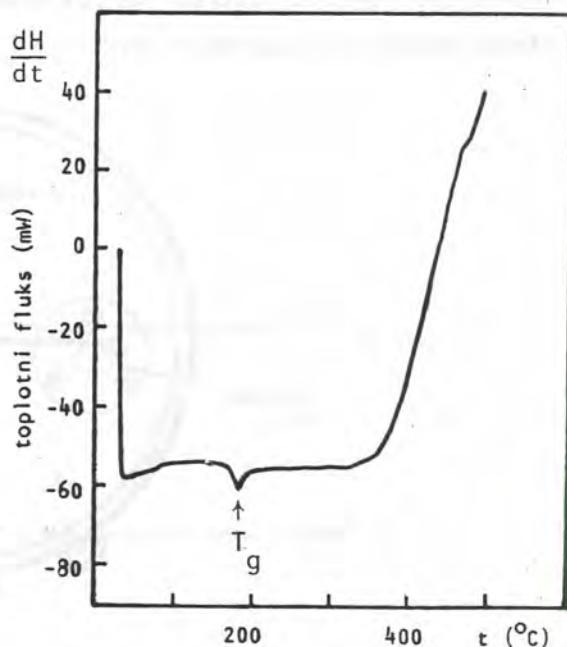
U cilju procene ukupne promene energije prilikom faznih transformacija do kojih dolazi pri zagrevanju, uzorci su ispitivani i metodom diferencijalne skening kalorimetrije (DSC).

Analiza je izvedena na DSC kalorimetru DU PONT, model 910, uz korišćenje digitalnog programatora i pisača DU PONT THERMAL ANALYZER, model 1090. Osetljivost kalorimetra je  $10 \mu\text{J/s}$ , a brzina zagrevanja  $10^\circ/\text{min}$ . Snimanje je vršeno pri atmosferskom pritisku u atmosferi vazduha, od sobne do temperature od  $500^\circ\text{C}$ .

Dobijene DSC krive za eutektički sastav  $\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$  i uzorak koji reprezentuje sisteme sa bakrom, prikazane su na slikama 9.9. i 9.10., respektivno. One su omogućile da se iz površine dobijenog signala odredi kvantitativna vrednost energetskog protoka, kao i temperature početka procesa razmekšavanja.



Slika 9.9. Kriva DSC amorffnog uzorka  $\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$  (masa uzorka 9.00 mg)



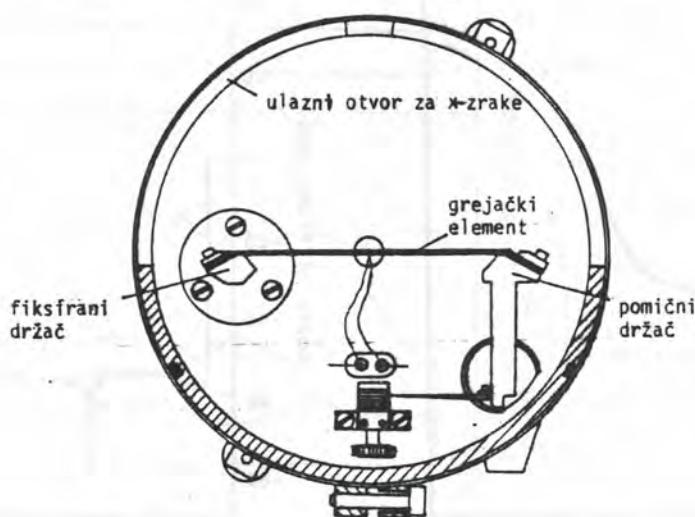
Slika 9.10. Kriva DSC amorffnog uzorka  $\text{Cu}_{10}\text{As}_{34.7}\text{Se}_{48.5}\text{J}_{6.7}$  (masa uzorka 7.38 mg)

## 9.5. DIFRAKCIJA X-ZRAKA NA PRASKASTIM UZORCIMA

U ovim eksperimentima je difraktometarskom metodom vršena kontrola amorfног karaktera sintetisanih uzoraka, utvrđeno je prisustvo eventualnih kristalnih faza, njihovo nastajanje, odnosno kristalizacija u staklenoj matrici, potom topljenje i procesi rekristalizacije. Ovom metodom su identifikovani i krajnji produkti termičke dekompozicije uzoraka.

Za dobijanje spektara difrakcije X-zraka na praškastim uzorcima korišćen je visokonaponski generator SEIFERT ID 3000 sa bakarnom antikatodom čije je zračenje monohromatizovano niklenim filterom ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154178 \text{ nm}$ ) i automatski difraktometrijski sistem PW 1373 - PW 1965/50 (PHILIPS).

Obzirom da su svi eksperimenti, izuzev provere amorfног karaktera materijala, zahtevali detekciju difrakcionih spektara na temperaturama višim od sobne, klasična postavka difraktometra je dopunjena specijalnim visokotemperaturnim adapterom HTK-10, firme Anton PAAR (slika 9.11).



Slika 9.11. Visokotemperaturni adapter HTK-10 (PAAR) /206/

U cilju prepariranja kvalitetnog objekta ispitivanja, kakvog zahteva geometrija eksperimenta, uzorci masivnih staklastih formi su najpre sprašeni (dimenzija zrna  $\sim 40 \mu\text{m}$ ), a potom je spravljena suspenzija ispitivanog materijala u specijalnom Zapon - laku.

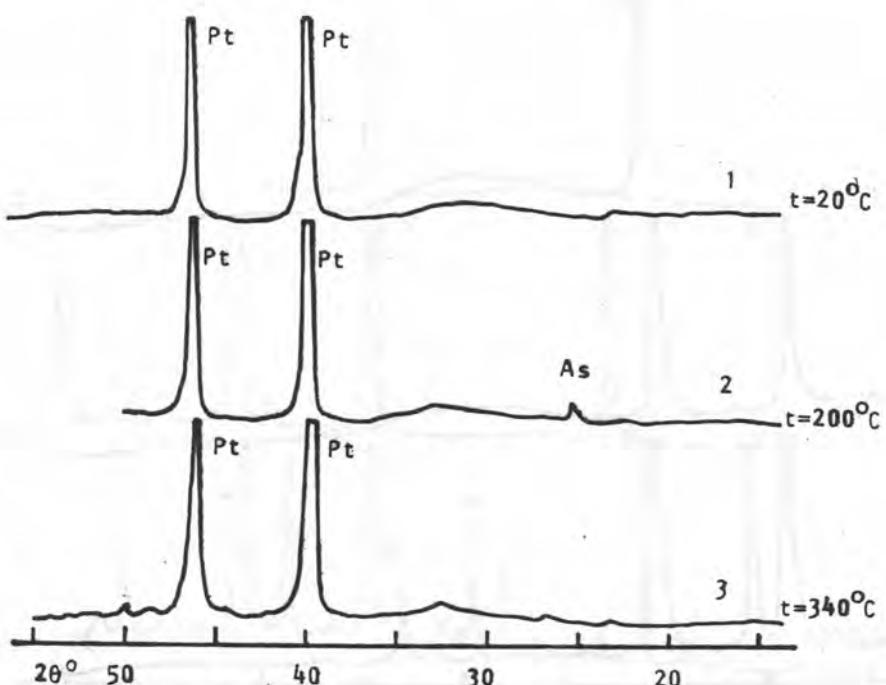
Ovako pripremljen uzorak direktno je u tankom sloju (debljine oko 0.1 mm) nanošen na grejač u komori (slika 9.11). Element za grejanje je platinska traka dimenzija 132mmx9mmx1mm, a u njenom centru se nalazi Pt - 10% RhPt termopar dijametra 0.35 mm i dužine 90 mm.

Dostizanje odgovarajuće temperature ili pak, održavanje konstantne, omogućeno je preko automatskog kontrolora za grejanje HTK2-HC (PAAR) koji omogućuje merenja u temperaturnom intervalu od sobne do 1600°C sa greškom od  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

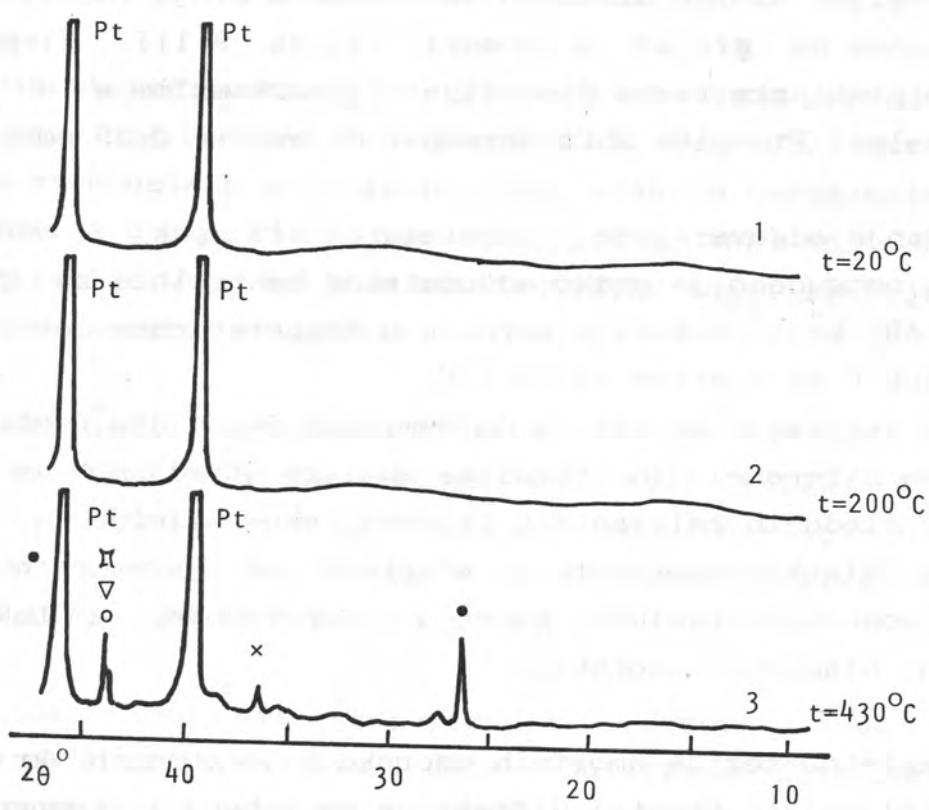
Ova istraživanja su vršena do temperature od 650°C obzirom da je na osnovu diferencijalno-termičke analize utvrđeno da je to granica i poslednjih relevantnih procesa dekompozicije.

Komora visokotemperaturnog adaptera se permanentno hlađi vodom. To omogućuje apsolutno merenje temperature, a takođe i programirano hlađenje uzorka.

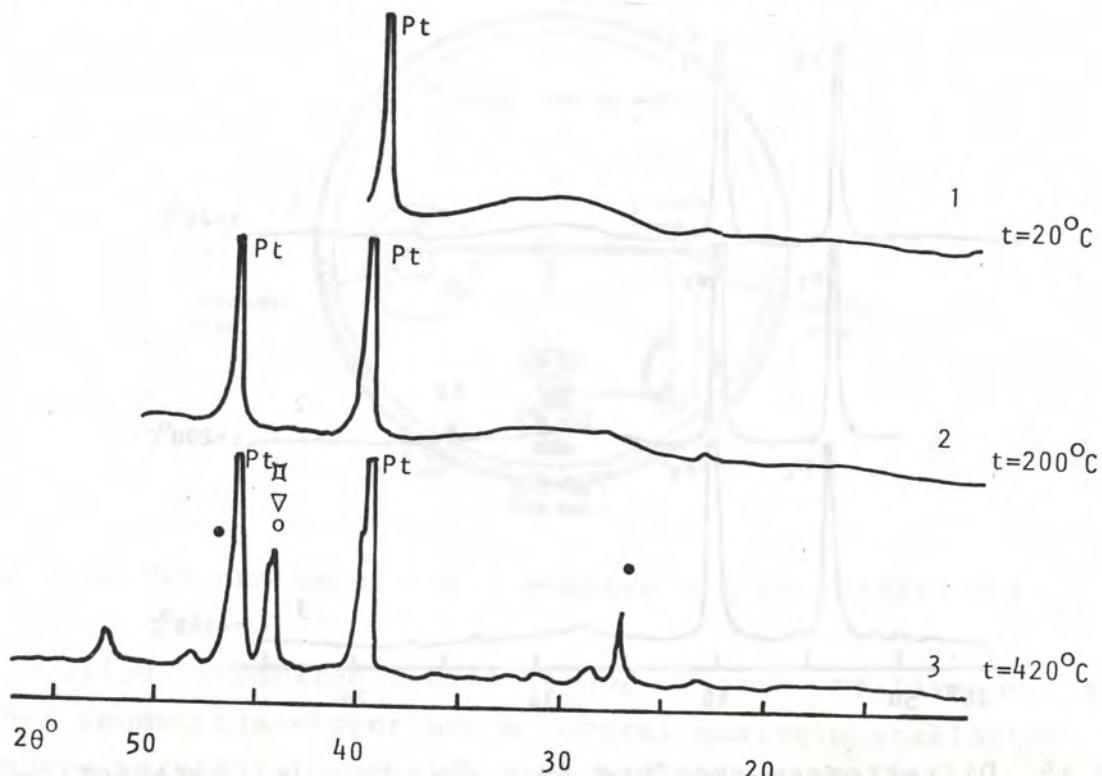
Za kompletne serije amorfnih uzoraka i odabranih kristalnih analoga snimljeni su spektrovi difrakcije na sobnoj i temperaturama na kojima se uočavaju fazne transformacije. Resultati ovih merenja prikazani su na slikama 9.12-9.17 za uzorce četvorokomponentnog sistema.



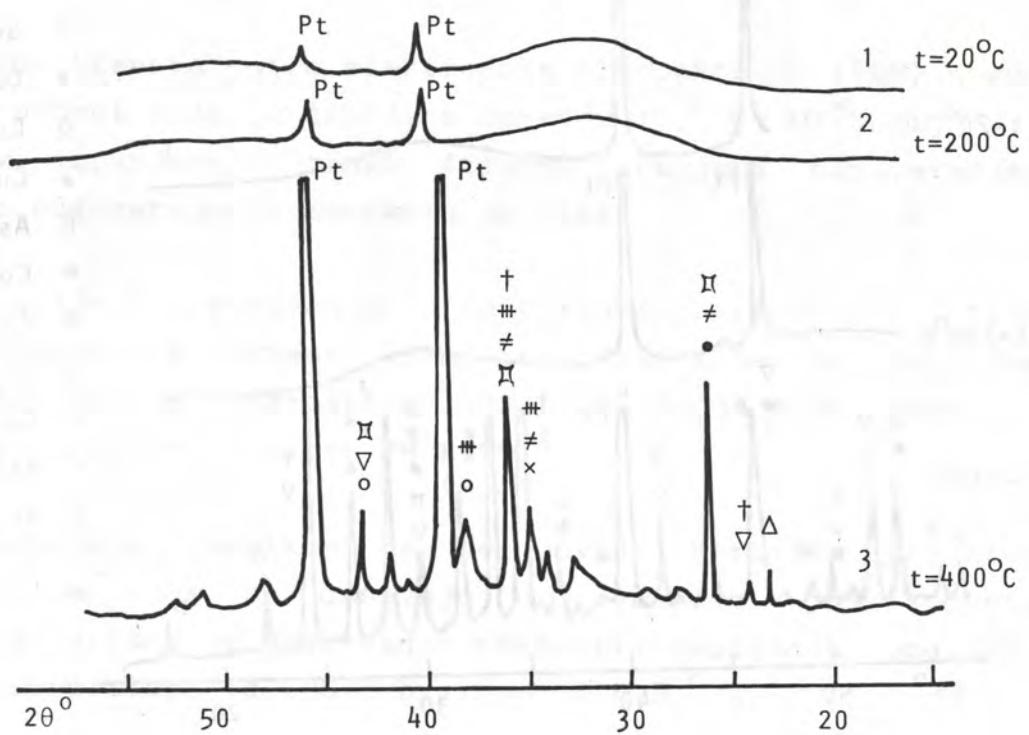
Slika 9.12. Difraktogram amorfognog  $\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$  na karakterističnim temperaturama



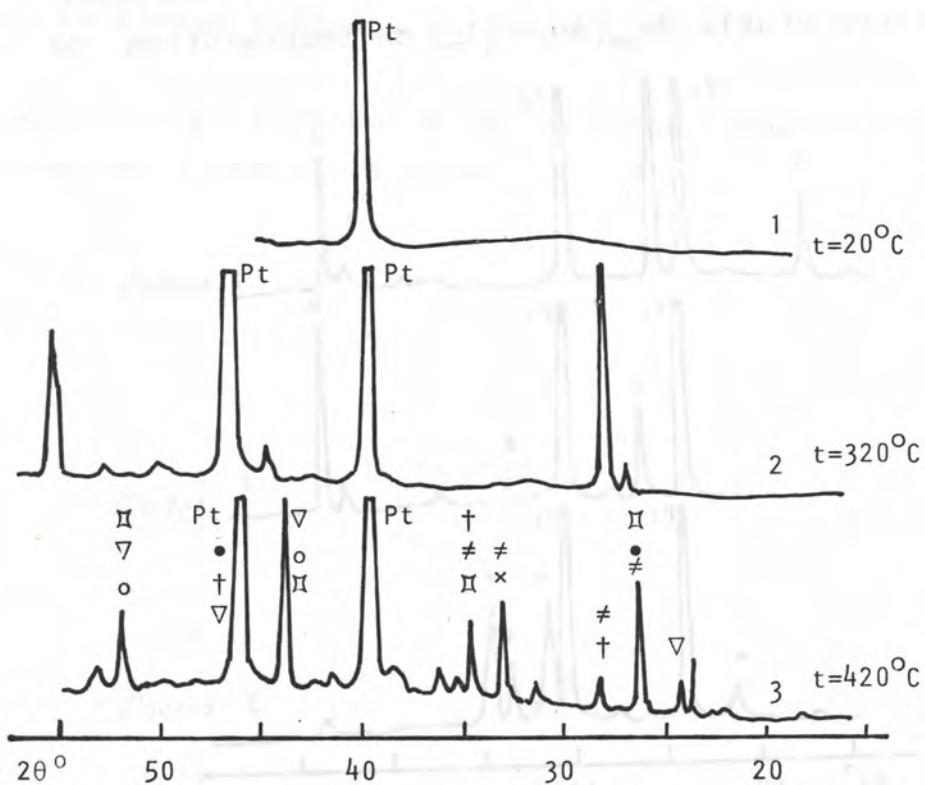
Slika 9.13. Difraktogram uzorka  $\text{Cu}_5(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{95}$



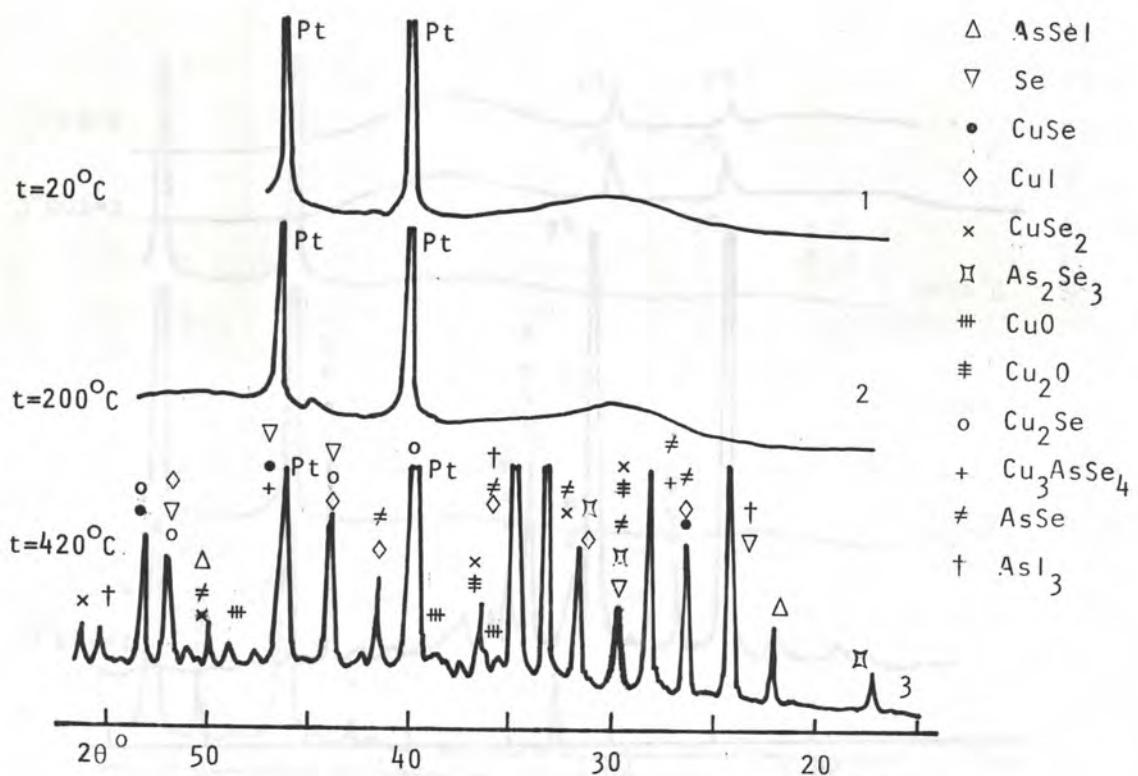
Slika 9.14. Difraktogram uzorka  $\text{Cu}_{10}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{90}$



Slika 9.15. Difraktogram uzorka  $\text{Cu}_{15}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{85}$

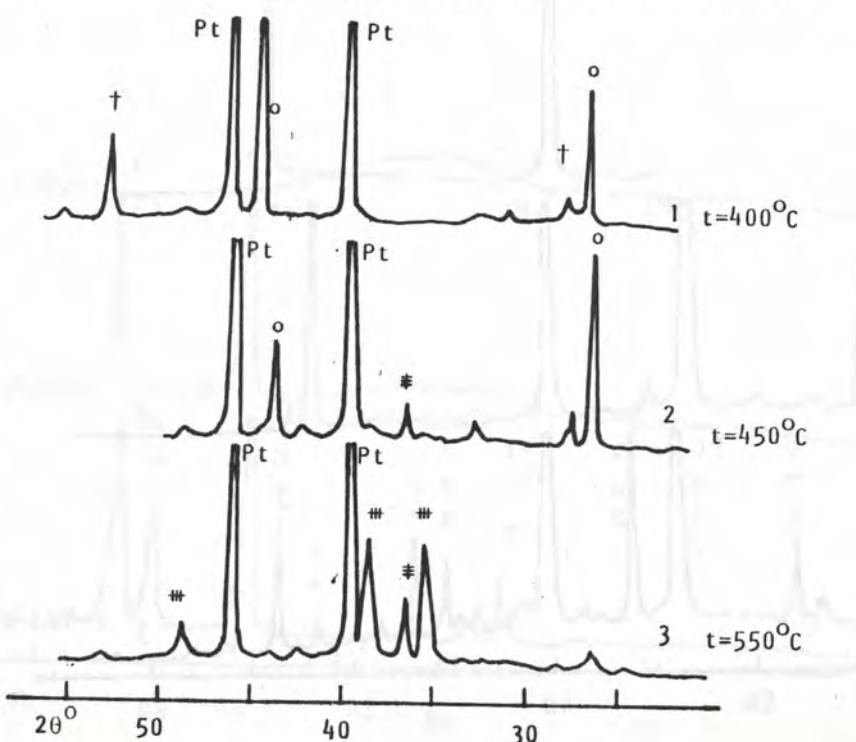


Slika 9.16. Difraktogram uzorka  $\text{Cu}_{20}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{80}$



Slika 9.17. Difraktogram uzorka  $\text{Cu}_{25}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54.5})_{75}$

Na slici 9.18 prikazani su rendgenski spektri trokomponentnog stakla  $\text{Cu}_{25}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}$  na temperaturama od  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  i  $550^\circ\text{C}$ .



Slika 9.18. Difrakcioni rendgenski spektri uzorka  $\text{Cu}_{25}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}$

## 9.6. STRUKTURNA ISPITIVANJA TANKIH FILMOVA METODOM ELEKTRONSKIE MIKROSKOPIJE

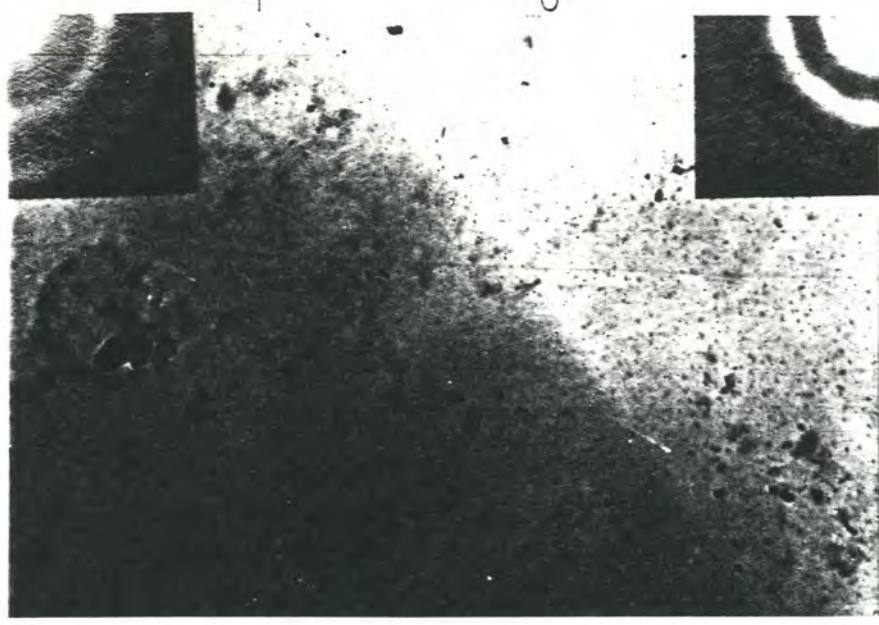
Metodom transparentne elektronske mikroskopije (TEM) mogu se izučavati uzorci čija je debljina izmedju  $10^{-5}$  i  $10^{-6}$  cm /73/. Ovaj uslov ispunjavaju tanki filmovi dobijeni naparavanjem u vakuumu iz odgovarajućih masivnih uzoraka.

U cilju izučavanja strukture tankih filmova četvorokomponentnog sistema Cu-As-Se-J izvršena su ispitivanja pomoću elektronskog mikroskopa EMB-100B dopunjeno kamerom za elektronsku difrakciju tipa EMP-100.

Sa osnovnim zadatkom da se utvrdi karakter strukturalnih transformacija koje se dešavaju u filmovima pri povećanju temperature, vršeno je zagrevanje sveže pripremljenih uzoraka od sobne do temperature od  $200^{\circ}\text{C}$  brzinom od  $0.5^{\circ}/\text{s}$ .

Na slici 9.19. je TEM fotografija sveže naparenih filmova  $\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$  (a),  $\text{Cu}_5\text{As}_{36.6}\text{Se}_{51.3}\text{J}_{7.1}$  (b) i  $\text{Cu}_{15}\text{As}_{32.7}\text{Se}_{45.9}\text{J}_{6.4}$  (c) pri uvećanju od 40000 puta. Slika 9.20. pokazuje izmene nastale usled termičkog tretmana istih uzoraka.

Snimak elektronske difrakcije je načinjen i pokazan na istim slikama za svaku od posmatranih situacija.



a)



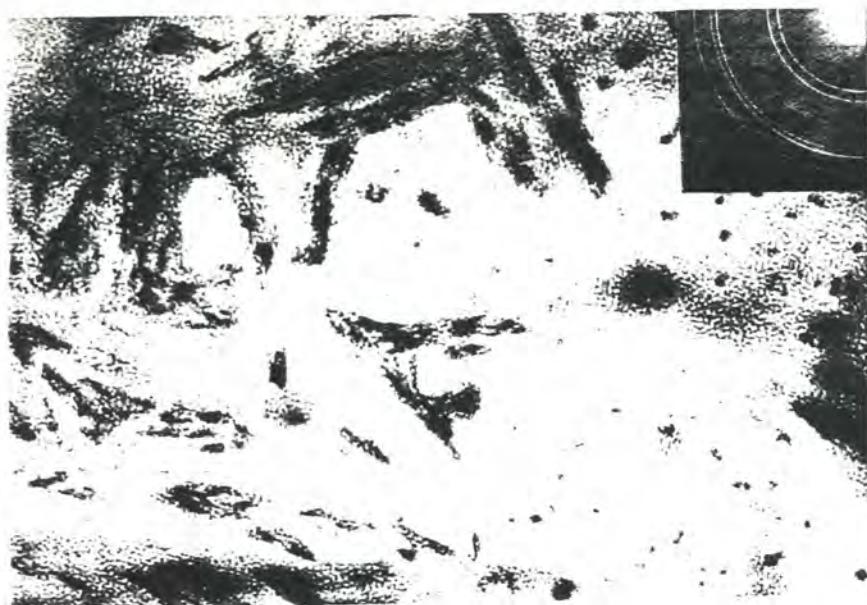
b)



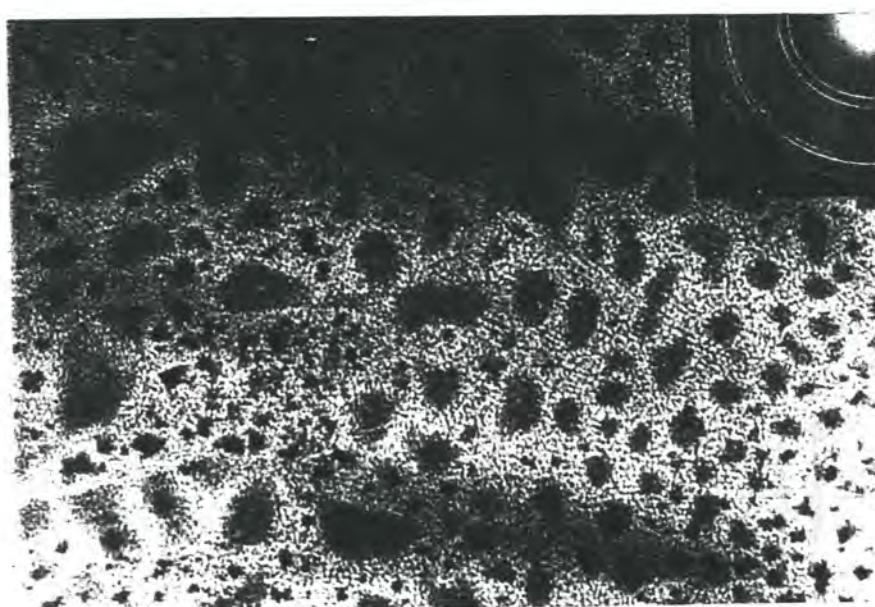
c)

Slika 9.19. TEM fotografija i difrakciona slika sveže pripremljenog filma

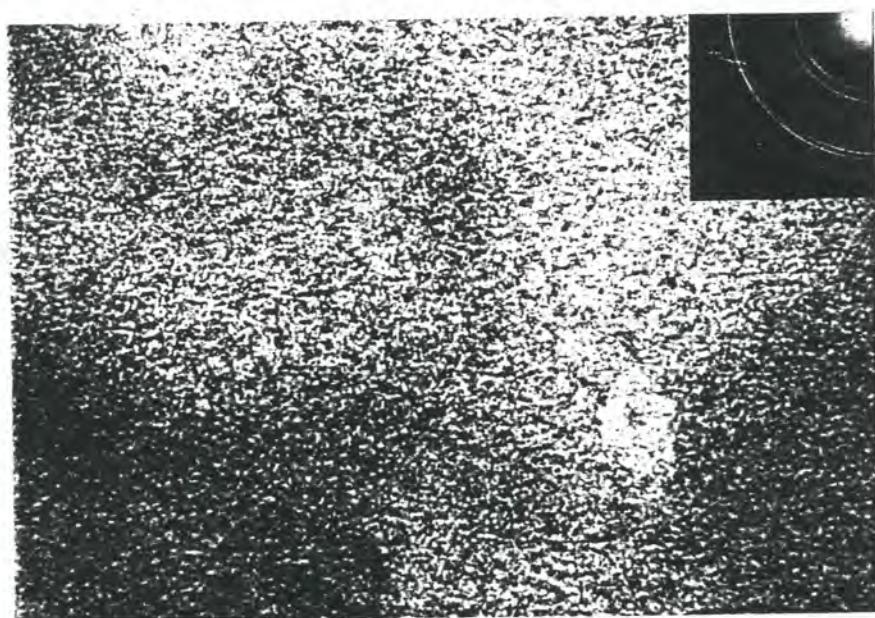
a)  $\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$  b)  $\text{Cu}_5\text{As}_{36.6}\text{Se}_{51.3}\text{J}_{7.1}$  c)  $\text{Cu}_{15}\text{As}_{32.7}\text{Se}_{45.9}\text{J}_{6.4}$



a)



b)



c)

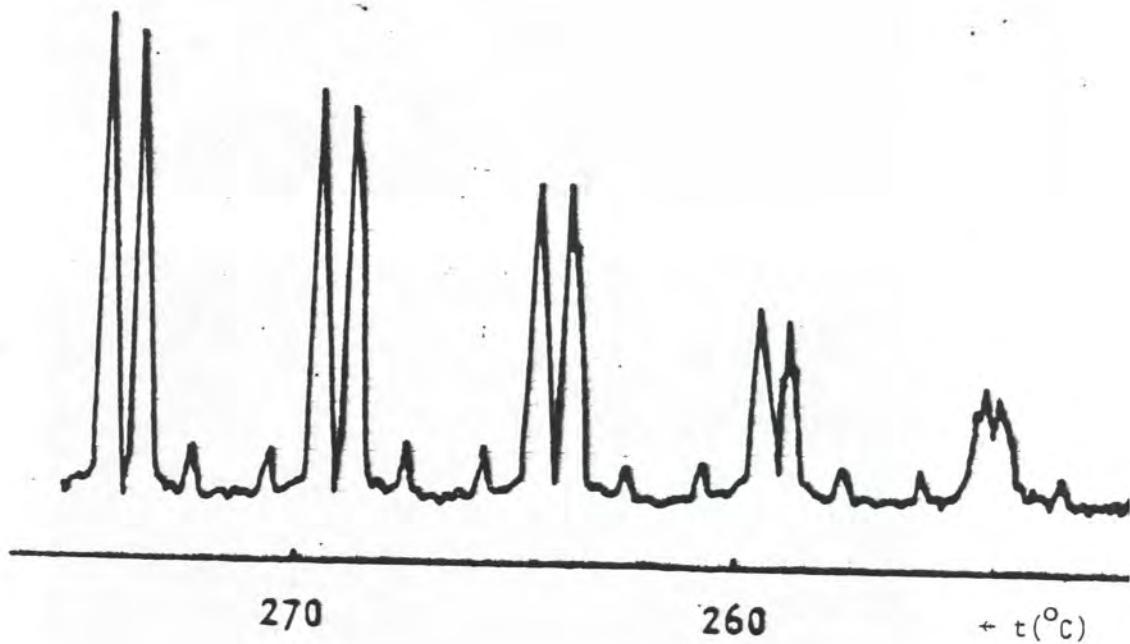
Slika 9.20. TEM fotografija i difrakciona slika termički tretiranog filma  
a)  $\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54.5}\text{J}_{7.5}$  b)  $\text{Cu}_5\text{As}_{36.6}\text{Se}_{51.3}\text{J}_{7.1}$  c)  $\text{Cu}_{15}\text{As}_{32.7}\text{Se}_{45.9}\text{J}_{6.4}$

## 9.7. ANALIZA REZULTATA TERMICKIH I RENDGENSKIH ISPITIVANJA

### I. Stakla

Kako je ukazano u poglavlju 9.1. moglo se očekivati da će za ovaj sistem biti aktuelne strukturne jedinice iz ranije ispitivanog sistema Cu-As-Se /120/, obogacene sa nekim varijantama spojeva joda.

Na slici 9.21. prikazan je snimak praćenja kristalizacije u zavisnosti od temperature, preko referentnog difrakcionog maksimuma, u blizini  $2\theta = 28^\circ$  za amorfni  $\text{Cu}_{25}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}$ .



Slika 9.21. Praćenje stepena kristaličnosti za amorfni  $\text{Cu}_{25}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}$ .

Opredeljivanje za ovaj Bragg-ov ugao proizašlo je iz činjenice da odgovara karakterističnoj difrakcionoj ravni (111),  $d = 0.317 \text{ nm}$  za fazu  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ .

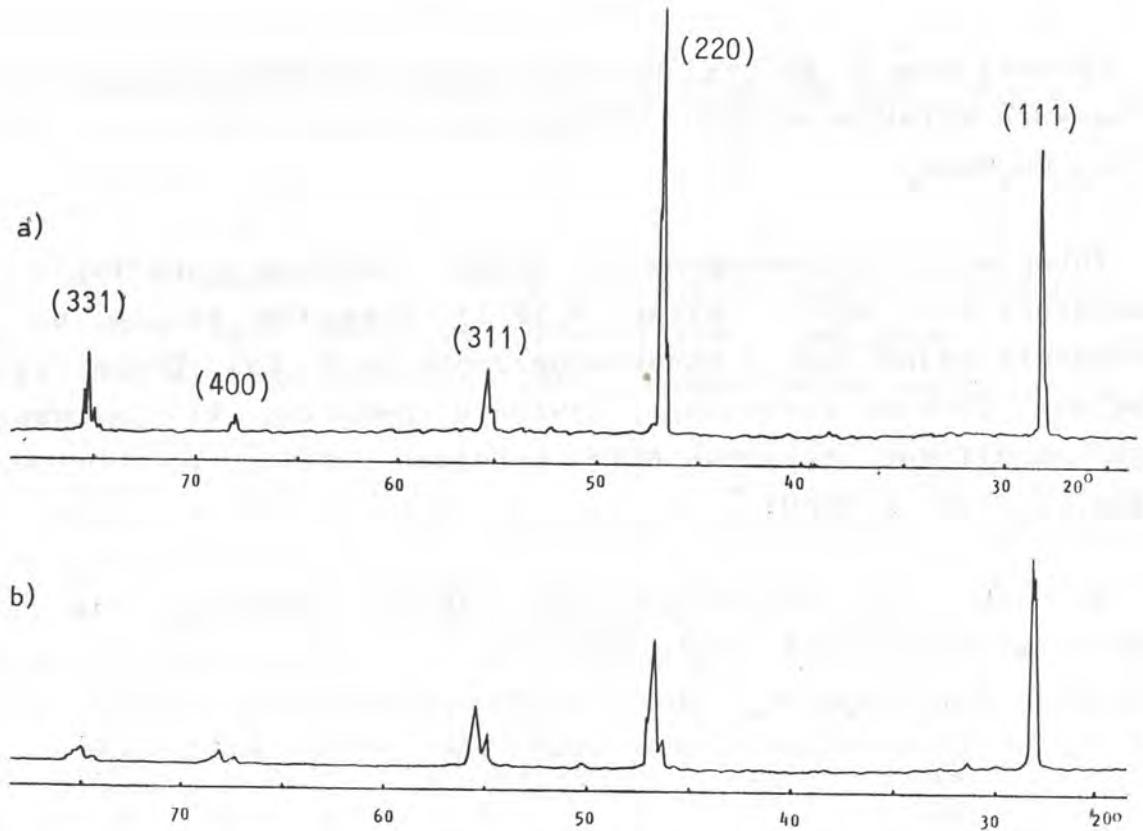
Integralni difraktogram u širem ugaonom intervalu na temperaturi  $t = 400^\circ\text{C}$  (slika 9.18.1) pokazuje da se na toj temperaturi pojavljuju i strukturne jedinice  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Treba istaći da se ovaj dvokomponentni spoj javlja u nekoliko kristalografski bliskih modifikacija (prema ASTM tabelama /155/, pod brojevima 2-1426, 4-0839, 6-0680).

Na temperaturi od  $450^\circ\text{C}$  (slika 9.18.2) zapaža se da pored punog formiranja ravni  $\text{Cu}_2\text{Se}$  dolazi do pojave oksida  $\text{Cu}_2\text{O}$  i nestajanja faze  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ , dok na temperaturi od  $550^\circ\text{C}$  (slika 9.18.3), uz formiranje  $\text{CuO}$  preostaju isključivo oksidi bakra.

Ovi rezultati ukazuju da jedinjenje  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  ima ključnu ulogu u strukturnim svojstvima i svojim osobinama implicira strukturne promene pri višim temperaturama.

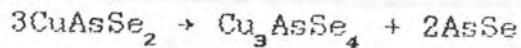
Ovde treba istaći da neki autori preferiraju ka spoju  $\text{CuAsSe}_2$  kao osnovnom u ovakvim sistemima /116, 146, 160, 164/.

U cilju da se da doprinos u rasvetljavanju ovog pitanja, kristalizovani su kao što je opisano u poglavljju 7.2. uzorci  $\text{CuAsSe}_2$  i  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ . Na slici 9.22, dati su paralelno difraktogrami na sobnoj temperaturi ovih kristalnih jedinjenja.

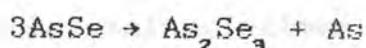


Slika 9.22. Difraktogram na sobnoj temperaturi kristalnog  $\text{CuAsSe}_2$   
 (a) i  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  (b)

Očita je visoka podudarnost u vrednostima rastojanja izmedju kristalografskih ravni, što se slaže i sa nekim ranijim podacima iz literature /116, 146, 164/. Pristup objašnjenju ove činjenice može biti dvojak. Prema prvom,  $\text{CuAsSe}_2$  i  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  imaju identične sfaleritne strukture koje se razlikuju samo u stepenu distorzije elementarne celije /116/. Time bi se mogao objasniti izraženiji dubletni karakter maksimuma kod  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  i razlike u intenzitetima na slici 9.22. Prema drugom pristupu /146, 164/ jedinjenje  $\text{CuAsSe}_2$  kao takvo i ne egzistira, te se pri pokušaju da se dobije kao kristalno, najverovatnije obrazuju  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  i  $\text{AsSe}$ , prema relaciji



Cinjenica da arsenmonoselenid vrlo teško kristališe, ostavlja realnu mogućnost da u rendgenogramu  $\text{CuAsSe}_2$  dominiraju samo linije koje karakterišu  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ . Sem toga, treba imati u vidu da je istovremeno moguća reakcija prelaska monoselenida u triselenid arsena:



Najverovatnije da su oba pristupa prihvativi i da se u realnim slučajevima javljaju efekti kao kombinacija obe ukazane mogućnosti. Naime, osnovna i distorgovana sfaleritna struktura nemaju jednak energetski minimum, što uslovljava, u zavisnosti od spoljašnjih uslova, da manje stabilan oblik, mada stehiometrijskog sastava, CuAsSe<sub>2</sub> delimično prelazi u Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub> i AsSe. U prilog ovoj kombinovanoj varijanti govori i razlika u derivatografskoj analizi (slika 9.6. i slika 9.7.).

Sa slike 9.4 koja prikazuje DTA krive serije Cu<sub>x</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> se jasno vidi da porast učešća bakra obogaćuje krivu sa novim pikovima, a posebno da raste intenzitet pika na približno 260°C koji odgovara kristalizaciji i pika na nešto ispod 400°C (koji odgovara dekompoziciji jedinjenja Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>). Treba istaći da gubljenje mase na temperaturi od približno 400°C, saturira pri koncentraciji bakra od 21.44% /120/ što odgovara procentu njegovog učešća u stehiometrijskom odnosu u CuAsSe<sub>2</sub>. U tabeli 9.II dat je pregled efekata pri termičkom tretiraju amorfognog Cu<sub>25</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>75</sub> prema oznakama na slici 9.4.

Tabela 9.II. DTA analiza amorfognog Cu<sub>25</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>75</sub>

oznaka	temperatura, T(°C)	tip efekta
S	160	endo
Cr	300	egzo
1	395	egzo
2	480	egzo
3	510	egzo
4	590	egzo
5	640	endo
6	660	egzo

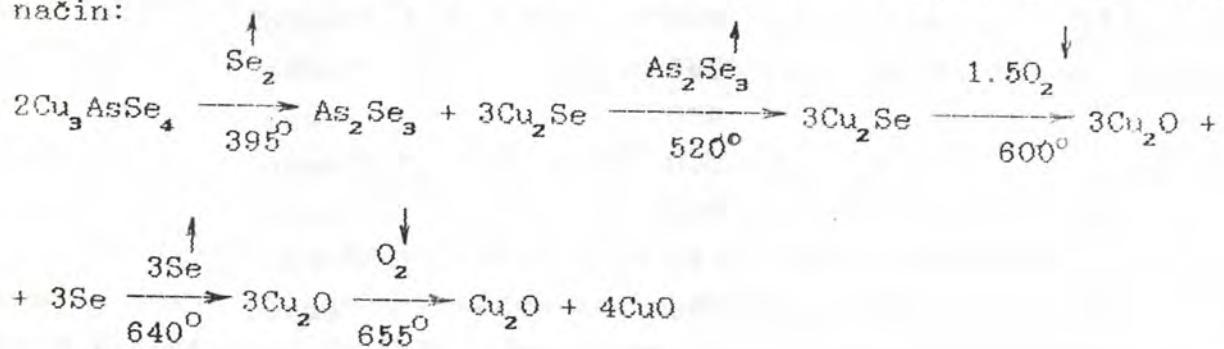
Prema očekivanju, rezultati prikazani u gornjoj tabeli odgovaraju derivatografskoj analizi kristalnog jedinjenja  $Cu_3AsSe_4$  (slika 9.7) koje absolutno dominira u amorfnom sistemu sa dovoljno visokim procentom bakra. Uz razumljivo izvesno pomeranje vrednosti temperatura, razlike su u prva dva efekta označenim sa S-početak razmekšavanja i Cr-formiranje kristalnih jedinica  $Cu_3AsSe_4$ .

Rezultati derivatografske analize koji praktično karakterišu i procese kod amorfnih sistema sa dovoljnim procentom bakra, dati su u tabeli 9.III.

Tabela 9.III. Derivatografska analiza kristalnog jedinjenja  $Cu_3AsSe_4$

oznake	temperatura	tip efekta	fragment	$\Delta m_{obs}$ %	$\Delta m_{cal}$ %
	T( $^{\circ}$ C)				
1	395	egzo	- $Se_2$	12	13.58
2	475	egzo	kristalizacija $As_2Se_3$ i $Cu_2Se$		
3	520	egzo	- $As_2Se_3$	32	33.26
4	600	egzo	+ $1\frac{1}{2}O_2$	-	4.1
5	640	endo	-3Se	18	20.37
6	655	egzo	+ $O_2$	-	2.7
ostatak		$Cu_2O + CuO$		38	39.6

Sematski bi se kompletan proces mogao prikazati na sledeći način:



Reakcije vezane za Cu<sub>2</sub>Se rasvetljene su na osnovu analize posebno sintetisanog kristalnog uzorka (poglavlje 7.2). Na slici 9.5 jasno se uočava da se na temperaturi od nešto preko 500°C povećava masa supstance što je pripisano reakciji sa kiseonikom iz vazduha.

Na slikama 9.3.1 - 9.3.6 prikazana su kompletne derivatografske ispitivanja sistema Cu<sub>x</sub>(As<sub>38.5</sub>Se<sub>54</sub>J<sub>7.5</sub>)<sub>1-x</sub>, za x = 0,5, 10, 15, 20 i 25, a na slikama od 9.12 - 9.17 odgovarajuća rendgenska istraživanja pri različitim temperaturama.

Opšta karakteristika derivatografskih merenja je da se termičko tretiranje završava sa kompletnom dekompozicijom do nastajanja odgovarajućeg procenta bakrovih oksida (tabela 9.IV).

Tabela 9.IV. Tačke razmekšavanja i procentni maseni ostatak bakrovih oksida kao posledica termičke dekompozicije

redni broj	uzorak	T <sub>g</sub> (°C)	Δm <sub>obs</sub> %	Δm <sub>cal</sub> %
1	As <sub>38.5</sub> Se <sub>54</sub> J <sub>7.5</sub>	160	1	0
2	Cu <sub>5</sub> (As <sub>38.5</sub> Se <sub>54</sub> J <sub>7.5</sub> ) <sub>95</sub>	165	7	5.27
3	Cu <sub>10</sub> (As <sub>38.5</sub> Se <sub>54</sub> J <sub>7.5</sub> ) <sub>90</sub>	185	12	10.56
4	Cu <sub>15</sub> (As <sub>38.5</sub> Se <sub>54</sub> J <sub>7.5</sub> ) <sub>85</sub>	185	19	15.85
5	Cu <sub>20</sub> (As <sub>38.5</sub> Se <sub>54</sub> J <sub>7.5</sub> ) <sub>80</sub>	190	24	21.15
6	Cu <sub>25</sub> (As <sub>38.5</sub> Se <sub>54</sub> J <sub>7.5</sub> ) <sub>75</sub>	200	28	26.46

Proračun je vršen uz pretpostavku da je odnos oksida Cu<sub>2</sub>O i CuO analogan onom koji je utvrđen za trokomponentni sistem Cu<sub>x</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>.

Analizom DTA krivih za celu seriju zapaža se očekivano usložnjavanje sa povećanjem koncentracije bakra. Dok se u trokomponentnom eutektičkom sastavu praktično mogu identifikovati samo početak razmekšavanja i oblast relativno brze kompletne

dekompozicije, dotle sistem sa značajnim učešćem bakra ukazuje na znatno složenije procese koji prate termičko tretiranje. Za odredjeniju interpretaciju dosta nedefinisanih pikova DTA analize, neophodna su bila osetljivija diferencijalna DTA merenja (slika 9.8) kao i diferencijalna skening kalorimetrija (slike 9.9 i 9.10). Međutim, polazni pristup omogućila su opsežna rendgenska merenja koja će najpre biti prodiskutovana.

Na slici 9.12 zapaža se da se ni rendgenskom metodom ne zapažaju efekti kristalizacije, izuzev izdvojenog čistog arsena na temperaturi od  $200^{\circ}\text{C}$  (intenzivni pikovi na  $2\theta = 39.66^{\circ}$  i  $2\theta = 46.38^{\circ}$  koji se javljaju na svim difraktogramima posledica su refleksije sa platiniskog držača). Povećanje koncentracije bakra, kao što se može zapaziti analizom difraktograma sa slika 9.12 - 9.16, neprekidno povećava broj formiranih različitih strukturnih jedinica što prema očekivanju kulminira u sastavu  $\text{Cu}_{25}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{75}$  (slika 9.17). Bez obzira što je nastajanje i dekompozicija pojedinih strukturnih jedinica vezana za karakterističan interval temperatura, izvesno je da se u ovakovom heterogenom sistemu gube oštре granice, te se pojedini fragmenti u nekom svom procentu zadržavaju duže nego što bi se očekivalo. Tako se uspela odabrati temperatura od  $420^{\circ}\text{C}$  na kojoj se može demonstrirati prisustvo praktično svih strukturnih jedinica koje u nekom momentu egzistiraju (slika 9.17, kriva 3). Jednoznačno je identifikovano prisustvo fragmenata:

- $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$
- $\text{CuSe}$
- $\text{CuSe}_2$
- $\text{Cu}_2\text{Se}$
- $\text{CuJ}$
- $\text{AsSe}$
- $\text{As}_2\text{Se}_3$
- $\text{AsSeJ}$
- $\text{AsJ}_3$
- elementarni Se
- oksidi  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuO}$

Na slici 9.3.6 označeni su efekti analogno analizi kod trokomponentnog sistema  $Cu_x(As_2Se_3)_{1-x}$ . Naravno, složeniji sastav uticao je i na činjenicu da se tačka kristalizacije mora shvatiti u širem smislu, a takođe je očito da se efekti vezani za dekompoziciju (označeni tačkama od 1 do 4) dodatno komplikovani nadjenim strukturnim jedinicama u kojima učestvuje i jod, ne mogu razdvojiti.

U cilju suptilnije analize efekta kristalizacije vršena su DDTA ispitivanja (slika 9.8). Vidi se da se sa porastom koncentracije bakra usložnjava efekat kristalizacije i za  $Cu_{25}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{75}$  ima četiri jasno definisana pika ( $Cr_1$ ,  $Cr_2$ ,  $Cr_3$ ,  $Cr_4$ ). Oni najverovatnije odgovaraju, pored kristalizacije  $Cu_3AsSe_4$ , formiranju kristalnih jedinica CuSe, odnosno  $CuSe_2$ ,  $Cu_2Se$  i CuJ. Zapaža se neposredno pre početka termičke dekompozicije i efekat topljenja nekih od nastalih kristalnih komponenti ( $T_m \sim 405^\circ C$ ). Sa DDTA krivih se može uočiti i da se početak procesa razmekšavanja menja i  $T_g$  raste sa porastom koncentracije bakra od  $160^\circ C$  do  $200^\circ C$  (tabela 9.IV).

Snimanje DSC krivih (slika 9.9 i 9.10) omogućilo je da se procesi razmekšavanja detektovani i drugim termičkim metodama (DTA, DDTA) preciznije odrede i kvantitativno okarakterišu.

Utvrđeno je da proces razmekšavanja za uzorak eutektičkog sastava započinje na  $153.7^\circ C$ , a tačkom razmekšavanja može se smatrati temperatura  $166.6^\circ C$ , dok se ovoj transformaciji može pripisati entalpijska promena od  $46.2 \text{ J/g}$ , odnosno  $3.74 \text{ kJ/mol}$ .

Za uzorak sa 10 at%Cu DSC analizom je određena temperatura početka procesa razmekšavanja od  $173.5^\circ C$ ,  $T_g = 183.6^\circ C$ , a sam proces se kvantitativno može okarakterisati sa  $49.2 \text{ J/g}$ , odnosno  $3.89 \text{ kJ/mol}$ .

## II. Tanki filmovi

U poglavljima koja su prethodila rezultatima eksperimentalne analize sistema  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$  naglašeno je da tanki filmovi ne moraju imati istovetnu strukturu kao stakla od kojih su dobijeni i sa kojima su po sastavu, moglo bi se reći, u potpunosti isti.

Elektronskom mikroskopijom je utvrđeno da sveže napareni filmovi  $As_{38.5}Se_{54}J_{7.5}$  imaju mikrozrnastu dvofaznu strukturu pri čemu su dimenzijske zrna reda veličine 10 nm. Po celoj površini filma su haotično rasporedjene nepravilne amorfne forme Se (slika 9.19.a).

Prilikom zagrevanja do tačke razmekšavanja u filmu dolazi do strukturne transformacije od polazne amorfne faze u novu (na slici označeno kao  $A_0 \rightarrow A_1$ ), takođe amorfnu. Pri dostizanju temperature od oko  $100^{\circ}\text{C}$  dolazi do kristalizacije Se kako na površini filma (to potvrđuju formirane kristalne forme na mestu amorfnih), tako i u samom filmu, o čemu svedoče tamna zrna na celoj slici (slika 9.20.a). Dalje povećavanje temperature (do tačke razmekšavanja) ne dovodi do znatnijih izmena u strukturi filma.

Sveže napareni filmovi sastava  $Cu_5As_{36.6}Se_{51.3}J_{7.1}$  imaju vrlo sličnu strukturu kao trokomponentni eutektički sastav (slika 9.19.b), a takođe je bilo moguće pratiti strukturni prelaz  $A_0 \rightarrow A_1$  uz očuvanje amorfног karaktera. Na nesto izmenjenoj temperaturi u filmu kristališe Se, ali se dominantan karakter kristalizacije razlikuje od odgovarajućeg procesa kod uzorka bez bakra. Naime, u ovom slučaju u potpunosti preovladava proces izdvajanja i kristalizacije selena po celoj zapremini tankog filma što potvrđuje obrazovanje jasnije zrnatosti i ravnomeren porast tamnih tačaka po celoj slici (slika 9.20.b).

Film  $Cu_{15}As_{32.7}Se_{45.9}J_{6.4}$  se bitno razlikuje već u početnoj fazi: mnogo je jasnije oformljena mikrozrnasta struktura u kojoj na površini nema selena (slika 9.19.c). Analogno drugim uzorcima

dolazi do prelaza  $A_0 \rightarrow A_1$  (kretanje tamnog fronta u vidnom polju mikroskopa), a pri zagrevanju kristališe selen, što potvrđuju forme karakteristične za njegovo kristalno stanje (slika 9.20.c).

Na kraju se može zaključiti da struktura i svojstva filmova sistema Cu-As-Se-J uglavnom određuje sadržaj Se i Cu u polaznom staklu. Očito da manje selena u uzorku uslovljava i manje izdvojenih centara na površini filma, a time je veća homogenost filma. To uslovljava razliku u načinu kristalizacije Se u različitim sastavima. S druge strane, povećavanje sadržaja Cu u polaznom staklu očito dovodi do povećanja broja centara koji indukuju strukturne transformacije i kristalizaciju (temperatura kristalizacije Se se smanjuje sa povećanjem sadržaja Cu u uzorku).

Identifikacija dve različite amorfne faze, odnosno potvrda o njihovoj egzistenciji ima poseban značaj u odnosu na interpretaciju fenomena fotozapisa.

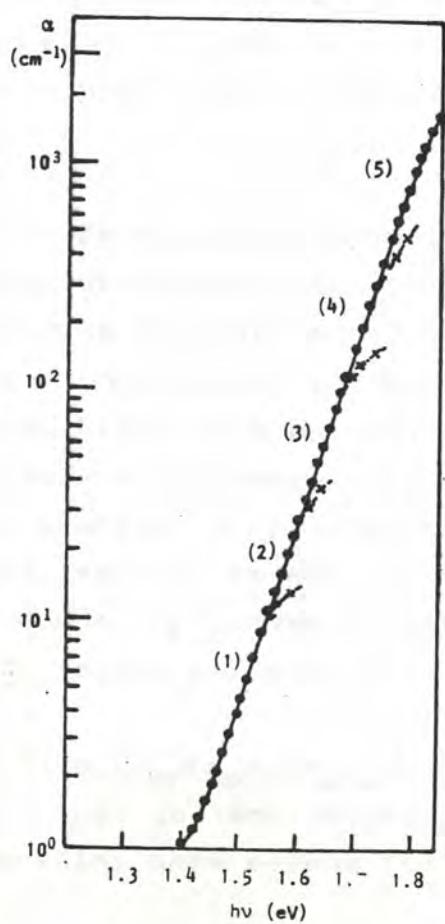
## 10. OPTIČKA SVOJSTVA MATERIJALA U SISTEMU Cu-As-Se-J

U ovom delu biće prikazani rezultati istraživanja nekih optičkih parametara stakala ispitivanog sistema, kao i karakteristike amplitudno-faznog zapisa na odgovarajućim tankim filmovima.

### 10.1. GRANICA OPTIČKE TRANSPARENCIJE KOD MASIVNIH UZORAKA

Vrednost apsorpcionog koeficijenta u oblasti kratkotalasnog kraja sopstvene apsorpcije određena je metodom "smanjivanja debljina" uzorka. Spektar transparencije u kritičnom intervalu talasnih dužina snimljen je pomoću sistema u čijoj osnovi su monohromator SPM-2 (ZEISS, Jena) /207/ sa kvarcnom optikom i celija prilagodjena za tu svrhu /118/.

Koeficijent apsorpcije  $\alpha$  izračunat je na osnovu eksperimentalnih vrednosti transparencije  $T$  i refleksione sposobnosti  $R$ , po formuli (6.4.13).



Na slici 10.1. je grafički prikazana frekventna zavisnost apsorpcionog koeficijenta za uzorak čiji sastav odgovara eutektičkom.

Slika 10.1. Granica optičke apsorpcije stakla  $As_{38.5}Se_{54}J_{7.5}$  - debljina uzorka je za oblast  
(1)- $d=0.2$  cm  
(2)- $d=0.07$  cm  
(3)- $d=0.022$  cm  
(4)- $d=0.0073$  cm  
(5)- $d=0.0024$  cm

Ova metodika se pokazala teško primenljivom za uzorke koji sadrže i bakar, jer se na debljinama na kojima se postiže odgovarajuća transparencija nisu mogle obezbediti odgovarajuće mehaničke karakteristike.

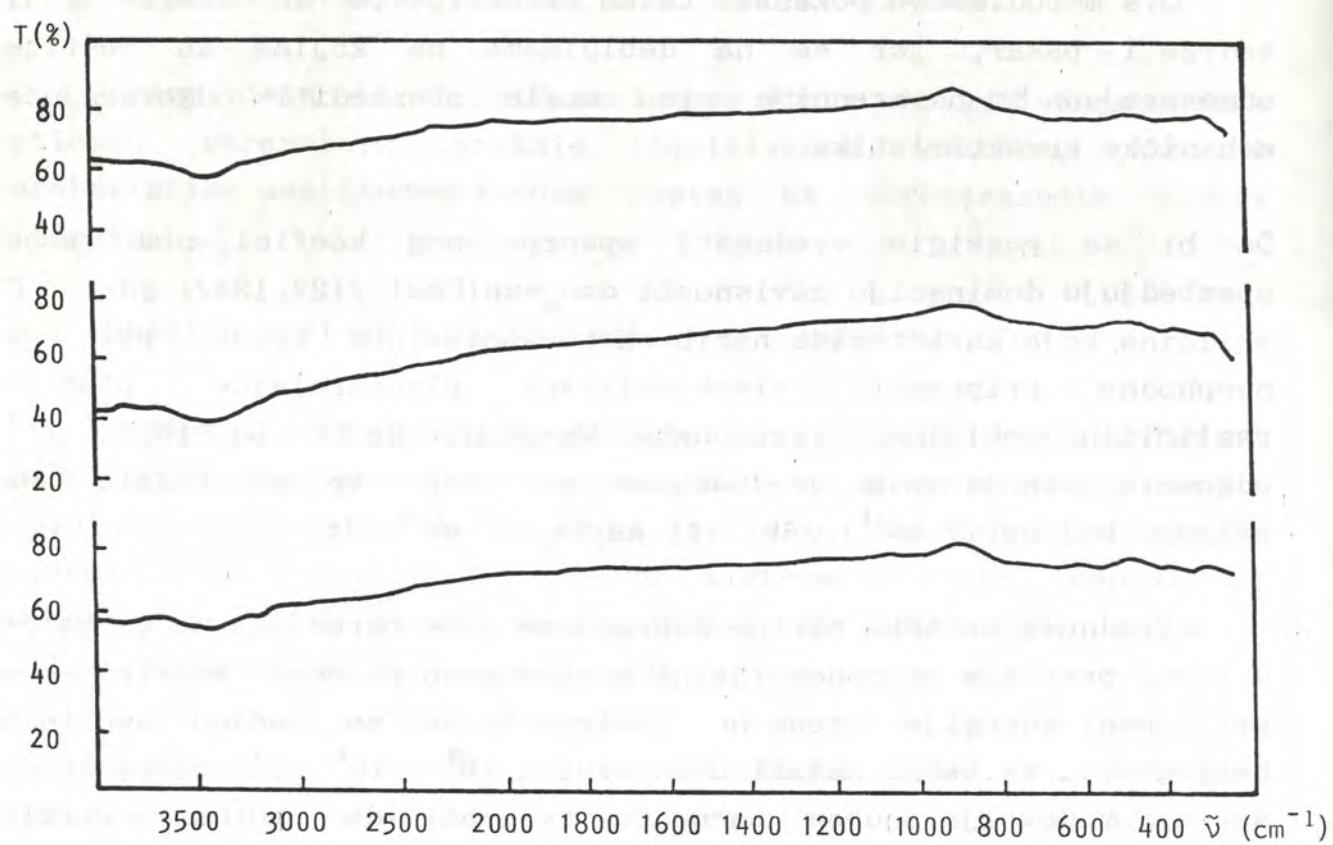
Da bi se postigle vrednosti apsorpcionog koeficijenta koje obezbeđuju dominaciju zavisnosti  $\alpha = \alpha_0 \exp(-\Gamma h\nu)$  /122, 134/, gde je  $\Gamma$  - veličina koja karakteriše nagib eksponencijalnog kraja, bilo je neophodno pripremiti visokopolirane planparalelne pločice različitih debljina. Izračunata vrednost za  $\Gamma$  od  $18.3 \text{ eV}^{-1}$  odgovara standardnim vrednostima za ovaj tip materijala. Na primer, kod  $\text{Se}(17 \text{ eV}^{-1})$  /69/ ili  $\text{As}_2\text{Se}_3(20 \text{ eV}^{-1})$ /150/.

Vrednost optičke širine zabranjene zone određena je iz tačke u kojoj prestaje eksponencijalni porast apsorpcionog koeficijenta pri izmeni energije fotona  $h\nu$ . Obzirom da se za većinu amorfnih halkogenida ta tačka nalazi u intervalu  $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$  /157/, može se sa zadovoljavajućom tačnošću smatrati da je za staklo  $\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$  zabranjena zona  $E_g^0 = 1.80 \text{ eV}$ .

Održanje transparencije u širem spektralnom intervalu potvrđuju i rezultati dobijeni metodom infracrvene (IC) spektroskopije u tzv. srednjoj oblasti talasnih dužina (oblast osnovnih vibracija).

IC spektri su snimljeni pomoću Perkin-Elmer Infracord spektrometra (model 457) u oblasti od  $2.5 - 50 \mu\text{m}$ , tehnikom ugradjivanja praha masivnih uzoraka u čvrstu osnovu KBr.

Na slici 10.2 su prikazani IC spektri uzoraka  $\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$ ,  $\text{Cu}_5(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{95}$  i  $\text{Cu}_{20}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{80}$ .



Slika 10.2. IC spektri masivnih uzoraka sistema  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$ : kriva 1- $x=0$ , 2- $x=5$ , 3- $x=20$ .

Apsorpcija na oko  $3500 \text{ cm}^{-1}$  ne ukazuje na vibracije unutar strukturnih jedinica ispitivanih materijala, nego je posledica apsorpcije H-O-H veze prisutne gotovo neizbežno u KBr /121/.

Ovakva transparencija se mogla očekivati, jer je poznato da su vibracione energije koje odgovaraju mogućim vezama ovde prisutnih konstituenata u dalekom IC području (tabela 10.I).

Tabela 10.1. Položaj apsorpcionih traka u IC spektru

strukturalna jedinica	veza	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	referenca
GeSe <sub>2</sub>	Se-Se*	80 - 100	212
Se <sub>n</sub>	Se-Se**	104, 140	23
AsJ <sub>3</sub>	As-J	210	80
AsSe <sub>3/2</sub>	As-Se	220	9
GeSe <sub>2</sub>	Ge-Se	260, 305	9
GrSe <sub>4/2</sub>	Ge-Se	370	212
AsO <sub>3</sub>	As-O	795	162

\* - oscilacije specifične veze izmedju atoma selena na krajevima sendviča Se-Ge-Se

\*\* - oscilacije atoma Se u lancima Se<sub>n</sub>

Tako se intenzivna apsorpcija može očekivati tek na energijama ispod 400 cm<sup>-1</sup>

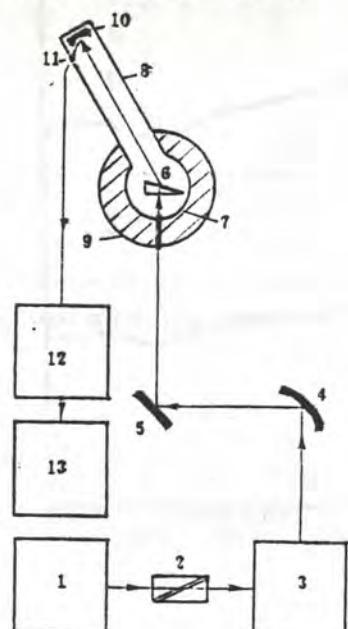
## 10.2. METODIKA ISPITIVANJA I ODREDJIVANJA INDEKSA PRELAMANJA CVS

Za procenu aplikativnih mogućnosti stakala sistema Cu-As-Se-J u aparaturama opto- i mikroelektronike, pored oblasti transparencije od izuzetno velikog značaja je poznavanje spektralne zavisnosti indeksa prelamanja. Ovo proizilazi iz činjenice da refrakcija svetlosti predstavlja jednu od najbitnijih karakteristika materijala od kojih se izraduju optički elementi.

Halkogenidni amorfni materijali imaju, po pravilu, izrazito veliki indeks prelamanja, te je merenje njegovih vrednosti nemoguće standardnim refraktometrima. Zbog toga se mora pribeci drugim rešenjima, koja se principijelno mogu razvrstati u dve grupe. U slučaju da se mogu pripremiti optički homogeni masivni uzorci dovoljno velikih dimenzija, merenje indeksa prelamanja bazira na efektu prelamanja na prizmi. U protivnom, koriste se tanki filmovi i pojava interferencionalih maksimuma, te se iz njihovih karakteristika određuje indeks prelamanja.

### 10.2.1. Merenje indeksa prelamanja na masivnim uzorcima

Disperzija indeksa prelamanja u oblasti talasnih dužina  $1 - 10 \mu\text{m}$  (oblast transparencije CVS) ispitivana je metodom prizme na aparaturi čija je šema data na slici 10.3. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi.



Slika 10.3. Blok šema aparature za merenje disperzije indeksa prelamanja /213/:  
 1 - izvor IC zraka, 2 - polarizator,  
 3 - monohromator, 4 - sferno ogledalo  
 5 - ravno ogledalo, 6 - uzorak,  
 7 - kružna ploča sa dijafragmom  
 (nosač uzorka), 8 - rotaciona ploča  
 9 - goniometarski sto, 10 - eliptično  
 ogledalo, 11 - detektor zračenja  
 12 - pojačavač signala, 13 - pisač

Geometrija eksperimenta zahteva visokopolirane uzorce u obliku prizme čiji ugao može imati vrednosti izmedju  $15.30^\circ$  i  $18.30^\circ$ . U saglasnosti sa ovim zahtevom od stakala ispitivanog sistema pripremljeno je pet prizmi optimalnih dimenzija ( $\sim 10\text{mm} \times 8\text{mm} \times 3\text{mm}$ ), a rezultati merenja indeksa prelamanja su prikazani na slici 10.4.

Ugao prizme  $\varphi$  je određen metodom refleksije pomoću dvokružnog optičkog goniometra (ENRAF NONIUS Y-881) sa tačnošću od  $\pm 2'$ .

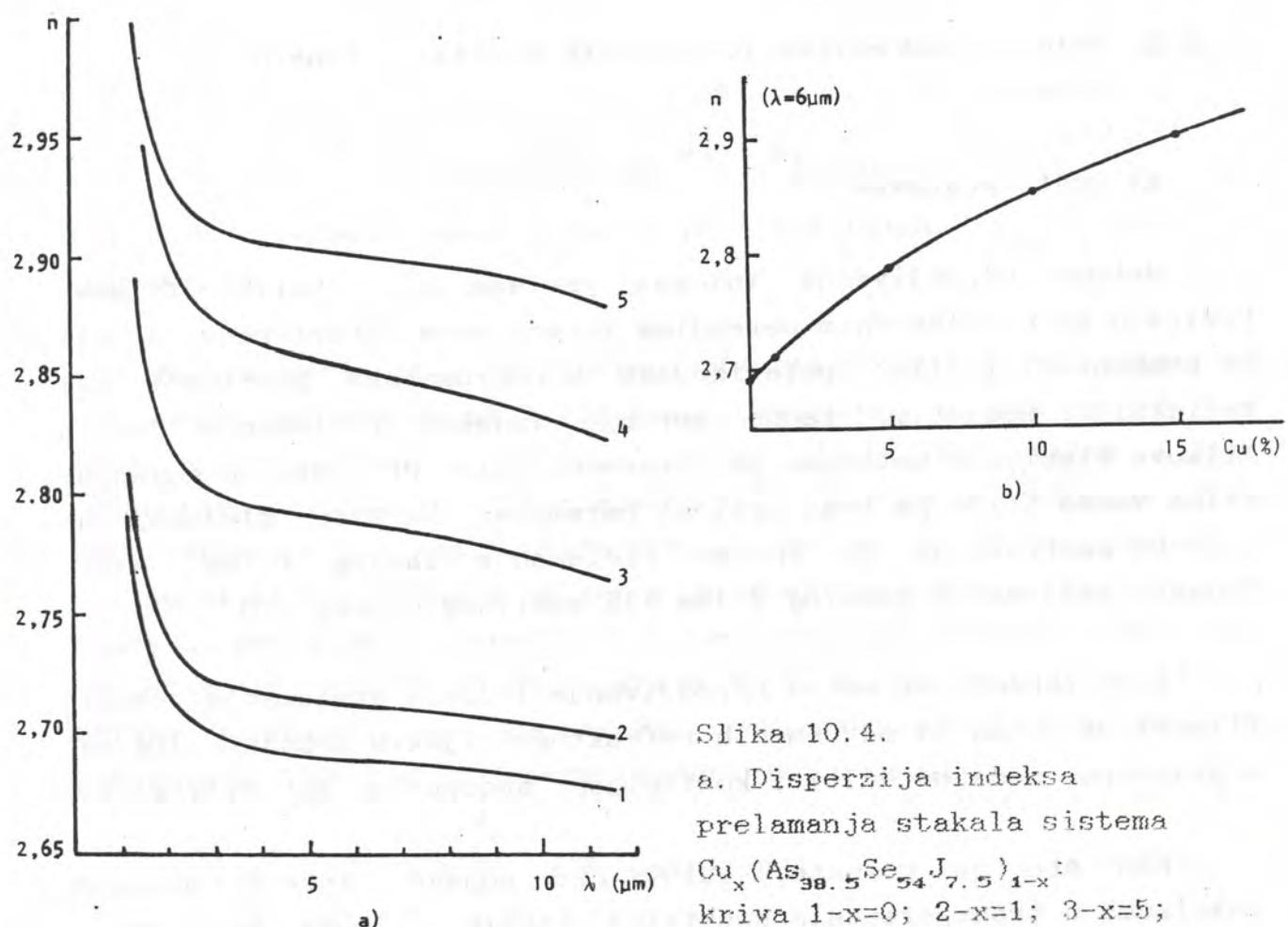
Ukoliko se eksperimentalnom postavkom obezbedi da svetlost pada pod pravim uglom na stranicu prizme, dobro poznata opšta jednačina prelamanja na prizmi se transformiše u oblik /165/:

$$n = \frac{\sin(\delta + \varphi)}{\sin \varphi} \quad (10.2.1)$$

gde je  $n$  - indeks prelamanja materijala,  $\varphi$  - ugao prizme, a  $\delta$  - ugao skretanja. Tako se merenje indeksa prelamanja praktično svodi na određivanje ova dva karakteristična ugla.

Budući da je u eksperimentu korišćen metod normalnog upadnog snopa, odnosno da je upadni ugao nula stepeni, vrednost prelomnog ugla prizme ne prelazi veličinu  $\arcsin(0.8/n)$  /133/.

Rezultati prikazani na slici 10.4.a su dobijeni u saglasnosti sa ovim postavkama, pa se može smatrati da je greška pri određivanju indeksa prelamanja materijala oko  $\pm 0.001$  /213/.



Slika 10.4.  
 a. Disperzija indeksa prelamanja stakala sistema  
 $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$ :  
 kriva 1- $x=0$ ; 2- $x=1$ ; 3- $x=5$ ;  
 4- $x=10$ ; 5- $x=15$ .  
 b. Koncentraciona zavisnost indeksa prelamanja (za  $\lambda=6\mu\text{m}$ )

Ponašanje indeksa prelamanja pokazuje uobičajenu disperzionu zavisnost. Nagli porast vrednosti indeksa prelamanja na kraćim talasnim dužinama je uslovljen kratkotalasnom apsorpcionom granicom.

Na slici 10.4.b grafički je prikazana zavisnost indeksa prelamanja od koncentracije bakra. Očito da za određenu talasnu dužinu indeks prelamanja raste sa porastom koncentracije bakra. Odsustvo linearne zavisnosti u ovom intervalu koncentracija ukazuje da u strukturi stakala dolazi do strukturnih izmena što je već ukazano pri analizi rezultata u prethodnom poglavljju.

#### 10.2.2. Metodika određivanja optičkih konstanti tankih filmova

##### a) Opšte postavke

Metode određivanja indeksa prelamanja debelih filmova baziraju se na klasičnim merenjima intenziteta interferencije ili na kompenzaciji /114/ polarizovane monohromatske svetlosti pri refleksiji. Međutim, tačno merenje indeksa prelamanja tankih filmova klasičnim metodama je otežano, tim pre što homogenost filma veoma utiče na ovaj optički parametar. Najšire gledano, ne može se smatrati da je indeks prelamanja tankog filma jednak indeksu prelamanja debelog filma ili masivnog uzorka /70/.

*Interferencijski metod* određivanja indeksa prelamanja tankih filmova je jedan od savremenih refraktometrijskih metoda kojim se, u principu, može odrediti i koeficijent apsorpcije materijala.

Kao što je poznato, uslovi za pojavu interferencionih maksimuma u transparentnim spektrima tankih filmova koji su u vakuumu napareni na prozračnu podlogu odredjeni su relacijom /204/:

$$2\pi dn \tilde{\nu}_s - \theta = sn \quad (10.2.2)$$

gde je  $n$  - indeks prelamanja,  $s$  - red interferencionog maksimuma,  $d$  - debljina filma,  $\tilde{\nu}_s$  - spektrometrijska frekvencija u interferpcionom maksimumu reda  $s$ ,  $\theta$  - fazni ugao pri normalnoj refleksiji:

$$\theta = \arctg \frac{2k}{1-n^2-k^2} \quad (10.2.3)$$

gde je  $k$  - indeks apsorpcije definisan relacijom (6.4.5).

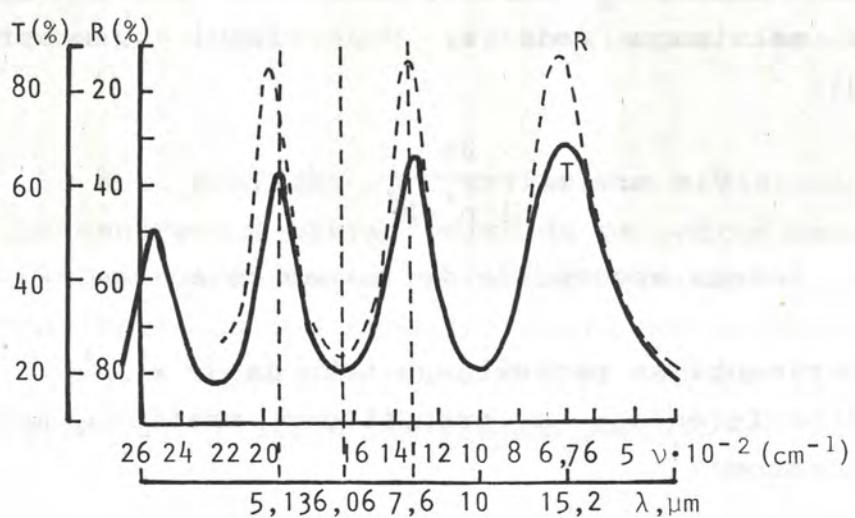
Eksperimenti se postavljaju tako da je  $k^2/n^2 \ll 1$  i  $|\theta| \ll 2\pi dn \nu_s$  pa se interferencija u propuštenom zračenju može približno opisati izrazom:

$$T = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{(1-re^{-\alpha d})^2 + 4re^{-\alpha d} \sin^2(2\pi dn \nu_s)} \quad (10.2.4)$$

gde je  $r$  - refleksiona sposobnost površine filma,  $\alpha$  - koeficijent apsorpcije.

Na taj način se u spektralnoj oblasti u kojoj je materijal transparentan, zavisnost  $T = f(h\nu)$  određuje, u osnovi, članom koji sadrži kvadrat sinusa fazne debljine filma. Zbog jednostavnije analize interferencije i sigurnije procene reda interferacionih traka, uobičajeno je da se grafički prikazuje zavisnost transparencije od energije upadnih kvanata  $h\nu$ . U tom slučaju, pri slaboj disperziji, interferencijski maksimumi su skoro ekvidistantni (slika 10.5), a kriva  $T = f(h\nu)$  je po karakteru bliska sinusoidi /15/, pa se pri razlaganju u Fourier-ov red periodična funkcija  $T(\nu)$  može predstaviti u obliku:

$$T(\nu) = \frac{A_0}{2} + A_1 \cos(4\pi dn \nu) \quad (10.2.5)$$



Slika 10.5. Interferencione krive transparencije i refleksije za film  $Pb_xTe_{1-x}$  naparen na podlogu KBr /32/.

Tada se za određivanje indeksa prelamanja mogu iskoristiti kako interferencijski maksimumi, tako i minimumi, te se sa većim brojem podataka dobija i tačnija vrednost parametra. Pri tome se umesto uslova (10.2.2) koriste /15/:

$$2nd\tilde{\nu}_{S_{max}} = S_{max} \quad (10.2.6)$$

$$2nd\tilde{\nu}_{S_{min}} = S_{min} \pm \frac{1}{2}$$

\*

\* \*

Metod Черемухина /32/ je varijanta interferencionog metoda kojim se može odrediti apsorpcioni koeficijent tankih filmova naparenih na podlogu koja ne apsorbuje, a čiji je indeks prelamanja poznat.

Poznato je, naime, da optičku transparenčiju tankih filmova

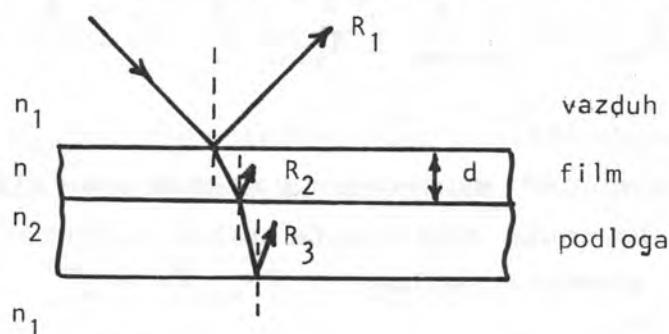
karakterišu interferencijski efekti. Iz uslova da je optička debljina filma jednaka /32, 161/:

$$nd = \frac{1}{4(\tilde{\nu}_{m+1} - \tilde{\nu}_m)} \quad (10.2.7)$$

može se odrediti indeks prelamanja filma  $n$  ili debljina filma  $d$ . U izrazu (10.2.7) talasni brojevi  $\tilde{\nu}_m$  i  $\tilde{\nu}_{m+1}$  se odnose na dva susedna ekstremuma na krivoj  $T = f(\tilde{\nu})$ , tj. na  $m$ -ti maksimum i minimum koji potom sledi.

Uobičajeno je u praksi da se debljina filma odredi nekom nezavisnom metodom (mikroskopski, naprimjer), a da se na osnovu date relacije računa indeks prelamanja.

Tako se na osnovu samo interferencijske krive transparencije vrši proračun dva značajna optička parametra ( $n$ ,  $\alpha$ ).



Slika 10.6. Refleksija na tankom filmu.

Veličine koeficijenta refleksije sa graničnih površina vazduh – film,  $R_1$ , i film – podloga,  $R_2$ , povezane su sa indeksima prelamanja relacijama:

$$R_1 = \left( \frac{n-n_1}{n+n_1} \right)^2, \quad R_2 = \left( \frac{n-n_2}{n+n_2} \right)^2 \quad (10.2.8)$$

gde je  $n$  – indeks prelamanja tankog filma,  $n_1 = 1$  – indeks prelamanja vazduha,  $n_2$  – indeks prelamanja podlage na koju je nanet film i koji je poznata veličina.

Treba napomenuti da se u proračunu koji sledi formule

(10.2.8) smatraju važećim čak i u uslovima relativno jake apsorpcije.

Vrednost transparencije "interferencionog filtra" u interferpcionom maksimumu  $T_{max}$  čine dve komponente /159/:

$T_{max\ exp}$  - vrednost maksimuma transparencije dobijena iz eksperimentalne krive  $T(\tilde{\nu})$ ;  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$

$T'_{max}$  - komponenta koja je posledica refleksije svetlosti pri izlasku na granici podloga - vazduh

Tako da je

$$T_{max} = T_{max\ exp} + T'_{max} \quad (10.2.9)$$

Analogno ovome za minimum interferencije je

$$T_{min} = T_{min\ exp} + T'_{min} \quad (10.2.10)$$

gde je

$T_{min\ exp}$  - vrednost minimuma iz eksperimentalne krive  $T(\nu)$

$T'_{min}$  - dopunska komponenta usled refleksije na spoljnoj granici podloge

Pored ovih relacija, potrebno je iskoristiti i formulu za određivanje kontrastnosti C interferpcionog filtra

$$C = \frac{T_{max}}{T_{min}} = \left[ \frac{1+\sqrt{R_1 R_2}}{1-\sqrt{R_1 R_2}} \right]^2 \quad (10.2.11)$$

Tako da se na osnovu (10.2.8) i (10.2.11) za indeks prelamanja tankog flima dobija

$$n = 0.5 \left\{ (n_1 + n_2) \sqrt{C} \pm \sqrt{(n_1 + n_2) \sqrt{C}}^2 - 4n_1 n_2 \right\} \quad (10.2.12)$$

Pošto su  $n_1$  i  $n_2$  poznate veličine, da bi se iz (10.2.12) izračunala vrednost indeksa prelamanja filma, treba najpre odrediti kontrast C, tj.  $T_{max}/T_{min}$ .

$T_{max}$  i  $T_{min}$  se dobijaju na osnovu relacija (10.2.9) i (10.2.10), s tim što se vrednost komponenti  $T'_{max}$  i  $T'_{min}$  procenjuju iz jednačina /32/:

$$T'_{\max} \cong R_3 - [(1-T_{\max \text{ exp}})R_3] \quad (10.2.13)$$

$$T'_{\min} \cong R_3 - [(1-T_{\min \text{ exp}})R_3] \quad (10.2.14)$$

gde je  $R_3 = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$  - koeficijent refleksije na granici podloga - vazduh.

\*

\*

\*

Konačno, treba istaći da se na osnovu ovakvih eksperimentalnih rezultata može odrediti i sirina optički zabranjene zone. U aproksimaciji /187/ se apsorpcioni koeficijenat  $\alpha$  računa pomoću sledećeg izraza:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)}{T_s} \quad (10.2.15)$$

gde su  $d$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  veličine definisane u prethodnom delu teksta, a  $T_s$  je tzv. srednja eksperimentalna transparencija:

$$T_s = \sqrt{T_{\max} \cdot T_{\min}} \quad (10.2.16)$$

Tada se iz grafičke zavisnosti  $\alpha = f(h\nu)$  nekom od već pomenutih metoda nalazi veličina  $E_g^0$ .

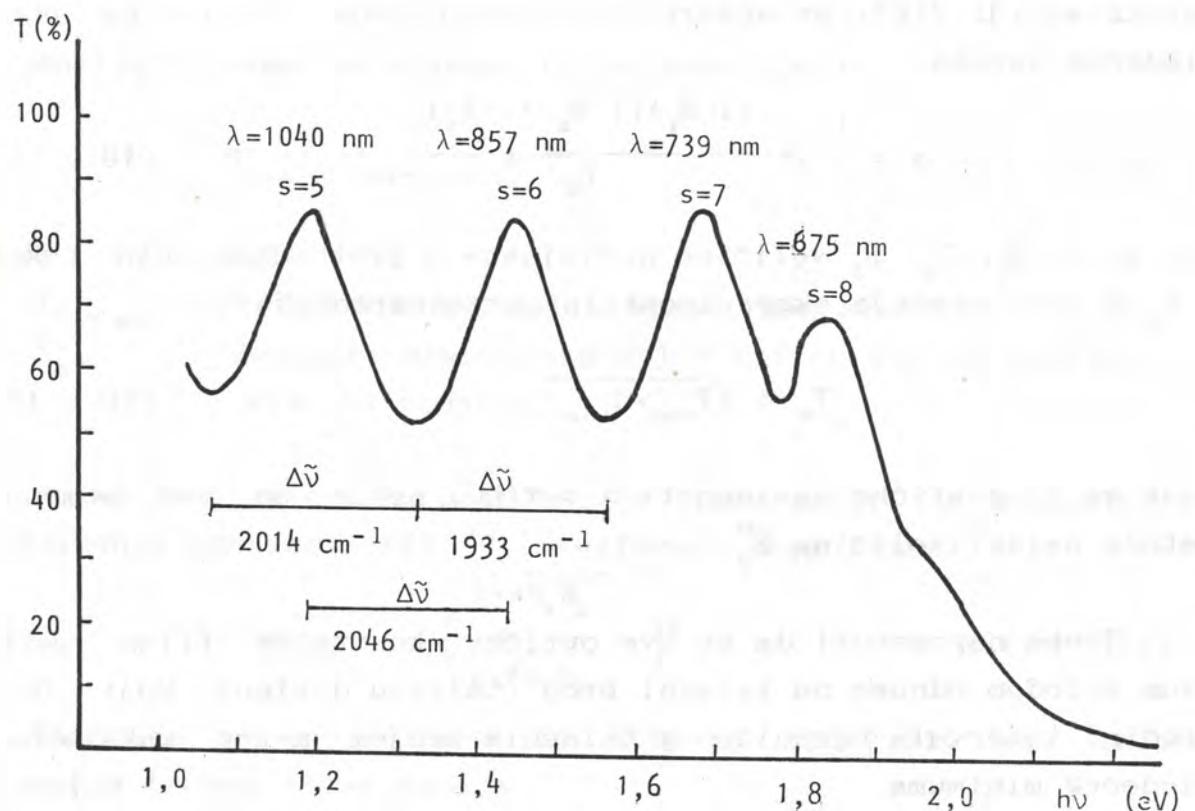
Treba napomenuti da se sve optičke konstante filma nadjene ovom metodom odnose na talasni broj (talasnu dužinu) koji je na sredini intervala ograničenog talasnim brojem m-tog maksimuma i sledećeg minimuma.

### b) Eksperimentalni rezultati

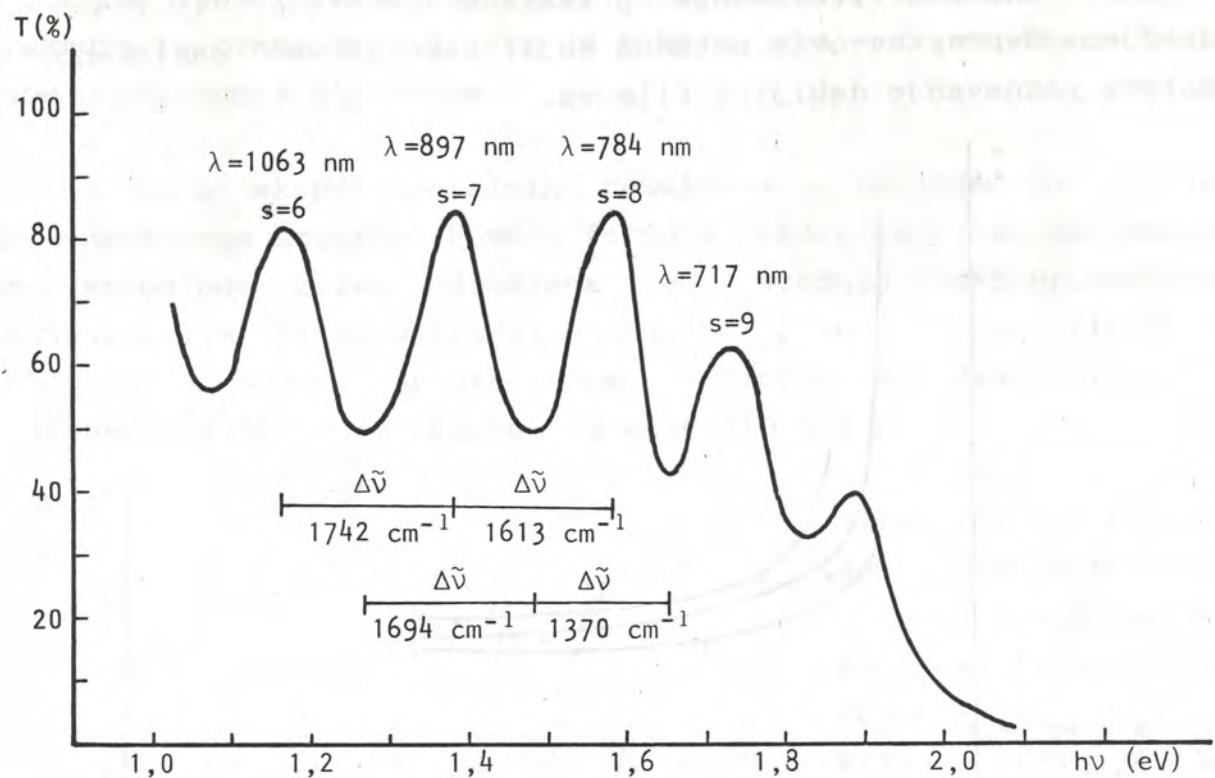
Budući da su tanki filmovi dobijeni iz stakala sa visokim indeksom prelamanja (Slika 10.4), a da je njihova debljina bila oko  $1 \mu\text{m}$  ( $d \leq \lambda$ ), ispoljile su se interferencione karakteristike u transparentnim spektrima.

Transparencija uzorka je snimana pomoću spektrofotometra CΦ-26 u intervalu talasnih dužina od 400 - 1200 nm metodom "tačka po tačku", sa greškom od  $\pm 1\%$ . Obzirom da se radi o relativnom merenju, kao standard je poslužila pločica od stakla K-8, poznatog indeksa prelamanja ( $n_2 = 1.516$ ) na koje su i naparavani filmovi.

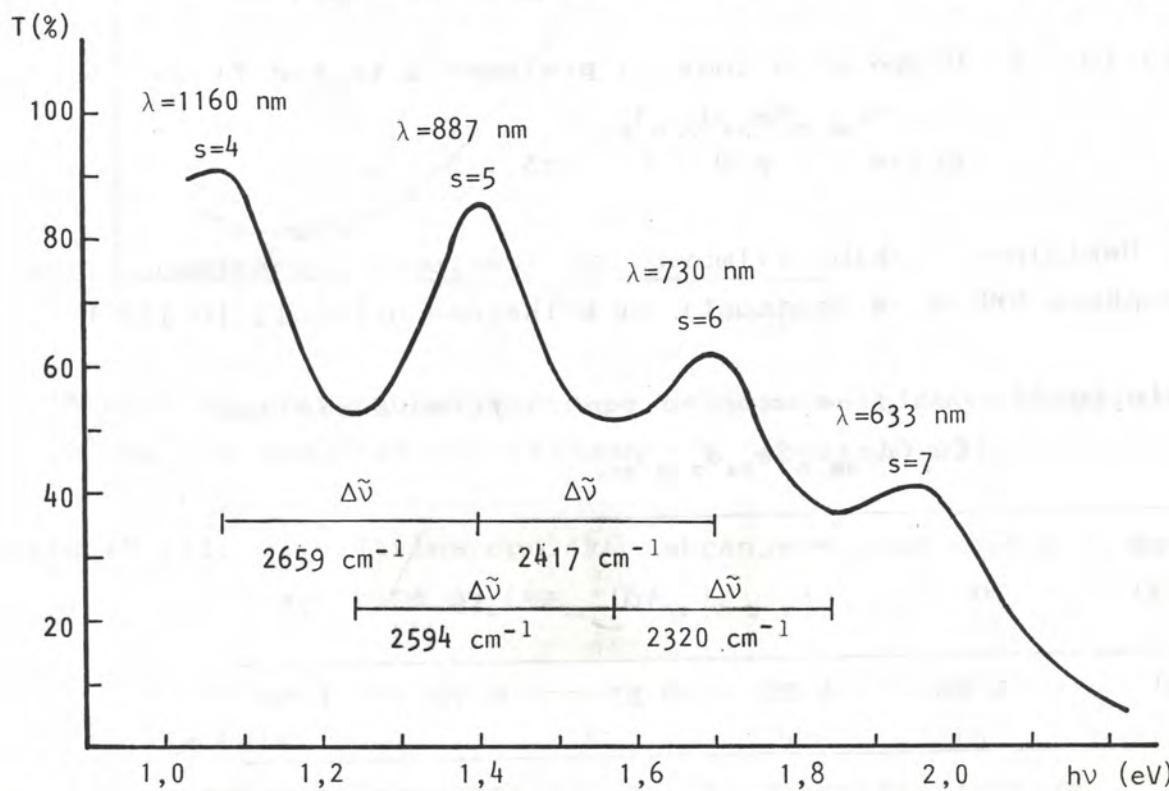
Na slikama 10.7.1 - 10.7.3 su prikazani eksperimentalni rezultati.



Slika 10.7.1. Kriva transparencije tankog filma  $\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$

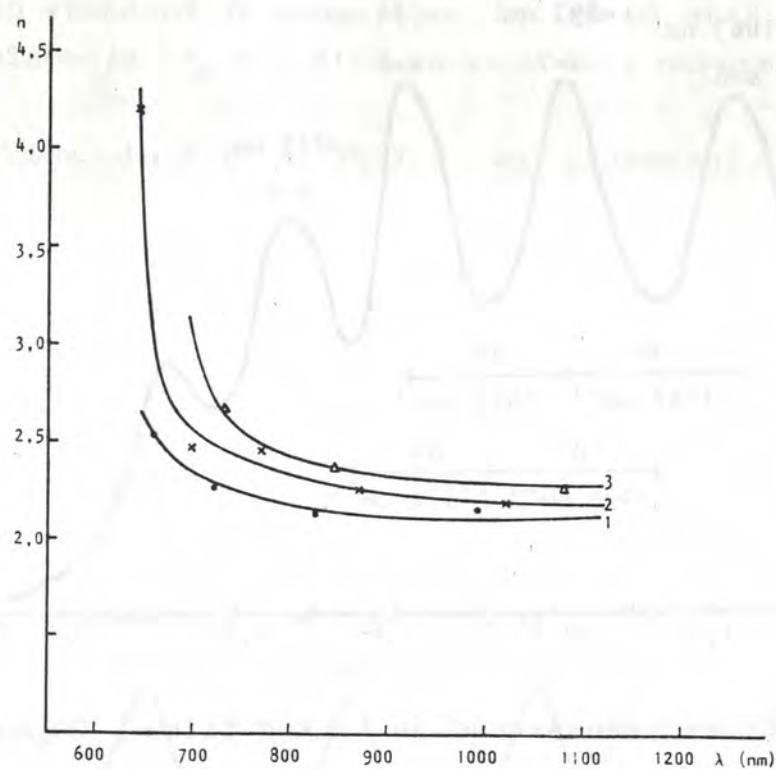


Slika 10.7.2. Kriva transparencije tankog filma  $\text{Cu}_5\text{As}_{36.6}\text{Se}_{51.3}\text{J}_{7.1}$



Slika 10.7.3. Kriva transparencije tankog filma  $\text{Cu}_{15}\text{As}_{32.7}\text{Se}_{45.9}\text{J}_{6.4}$

Vrednosti indeksa prelamanja prikazane na slici 10.7.4. su odredjene Черемухин-овим metodom koji, kako je već naglašeno, ne zahteva poznavanje debljine filmova.



Slika 10.7.4. Disperzija indeksa prelamanja tankog filma  
 $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$   
 kriva 1 -  $x=0$  ; 2 -  $x=5$  ; 3 -  $x=15$

Debljine tankih filmova su izmerene nezavisno, помоћу микроскопа МИК-4, a vrednosti su prikazane u tabeli 10.II.

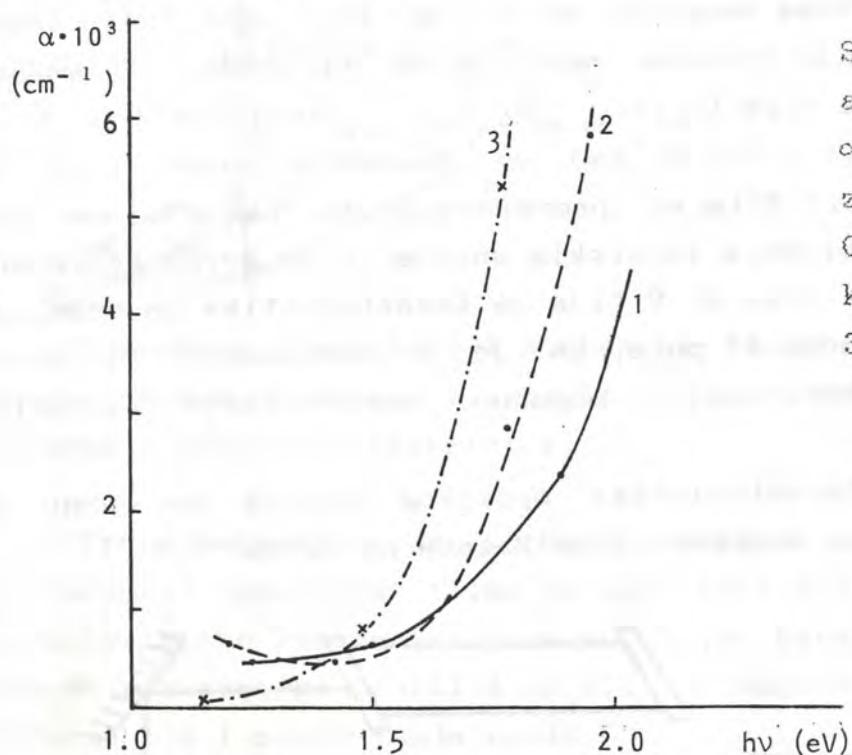
Tabela 10.II. Debljine uzoraka tankih filmova sistema  
 $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$

uzorak	0	5	10	15	25
$d [ \mu m ]$	1.08	1.22	0.55	0.70	1.06

Vrednosti indeksa prelamanja se razlikuju u odnosu na vrednosti dobijene za masivne uzorke istog sastava. To ukazuje da

se datim tehnološkim postupkom dobijanja filma nije održala struktura izvornog stakla, što je kako je već ranije ukazano, čest slučaj u složenim sistemima.

Iz ovih eksperimentalnih rezultata odredjena je širina zabranjene zone uzorka. Pomoću formule (10.2.16), a na osnovu interferencione krive odredjena je srednja eksperimentalna transparencija, te su opisanim postupkom preko izraza (10.2.15) izračunate vrednosti apsorpcionog koeficijenta. Disperzija ove veličine grafički je prikazana na slici 10.7.5.



Slika 10.7.5. Zavisnost apsorpcionog koeficijenta  $\alpha$  od energije fotona za tanke filmove tipa  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$   
kriva 1 -  $x=0$ , 2 -  $x=5$   
3 -  $x=15$

Širina optički zabranjene zone odredjena je za odabranu  $\alpha = 2.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , a vrednosti su prikazane u tabeli 10.III.

Tabela 10.III. Širina optički zabranjene zone tankih filmova tipa  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$

$x$ [at%]	0	5	15
$E_g^\circ$ [eV]	1.90	1.76	1.66

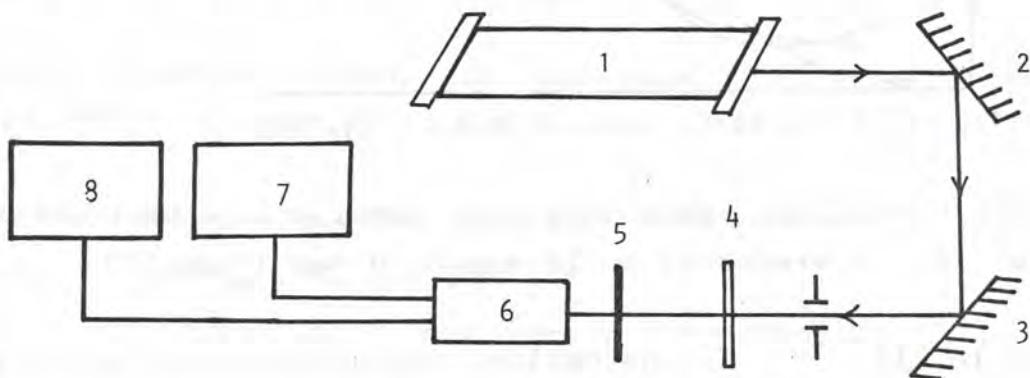
### 10.3. PROCESI FOTOZAPISA NA MATERIJALIMA SISTEMA Cu-As-Se-J

U ovom delu rada prikazani su rezultati eksperimentalnih istraživanja vezanih za osobenosti mehanizama fotozapisa i promene holografskih parametara tankih filmova iz četvorokomponentnog amorfognog sistema Cu-As-Se-J.

#### 10.3.1. Reverzibilnost izmena optičkih karakteristika

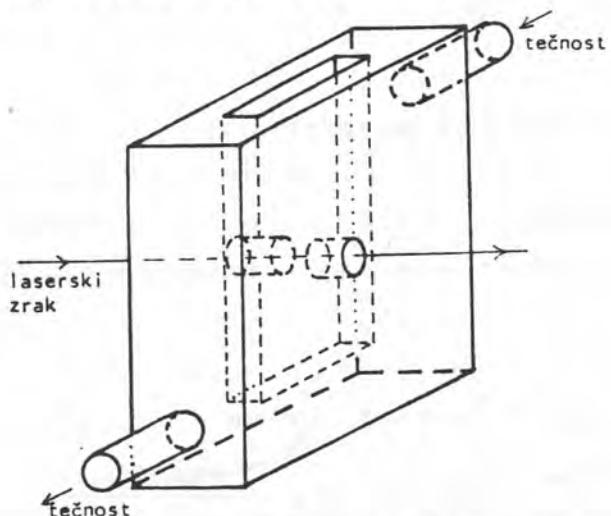
Spektralni položaj apsorpcione granice kod ispitivanih stakala iz datog sistema omogućio je da se kao efektivni izvor zračenja pri izučavanju procesa amplitudnog optičkog zapisa na seriji tankih filmova tipa  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54.7.5})_{1-x}$  debljina oko  $1 \mu m$  koristi He-Ne laser ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) sa gustinom snage  $p = 40 \text{ mW/cm}^2$ . Transparentnost filmova proveravana je takođe na toj talasnoj dužini oslabljenim laserskim snopom. U tu svrhu korišćeni su apsorpcioni filtri tipa HC-9 čija je karakteristika da smanjuju intenzitet upadnog snopa 21 puta, te je u zavisnosti od broja upotrebljenih apsorbera bilo mogućno kontrolisati aktuelne intenzitete zračenja.

Za ispitivanje karakteristika optičkog zapisa korišćen je sistem čije su osnovne komponente prikazane na slici 10.8.



Slika 10.8. Osnovna postavka aparature za ispitivanje amplitudnog zapisa na CVS filmovima: 1 - generator inicijalnog zračenja (He-Ne laser); 2,3 - ogledalo; 4 - neutralni apsorpcioni filtri; 5 - uzorak; 6 - fotomultiplikator; 7 - izvor visokog napona; 8 - sistem za registraciju izlaznog signala

Odgrevanje filma pri izučavanju reverzibilnih osobina materijala i ostvarivanju procesa termičkog brisanja zapisane informacije vršeno je u specijalnom adapteru - držaču uzorka (Slika 10.9.) koji je posebno konstruisan i realizovan u laboratorijskim uslovima za potrebe ovih eksperimenata. Temperatura se reguliše protokom neagresivne zagrejane tečnosti.



Slika 10.9. Sema adaptera za odgrev filmova

U ovakvoj konstelaciji sistem za karakterizaciju amplitudno-faznog zapisa na tankim filmovima je omogućavao kontrolu situacije na svakoj odabranoj temperaturi.

Treba naglasiti da se pod terminom reverzibilnosti ovde podrazumeva sposobnost filma da uspostavi svoje prvobitne optičke karakteristike (vrednosti koje su bile karakteristične za dati uzorak pre procesa osvetljavanja), tj. mogućnost brisanja zapisane informacije i zapisivanja novih.

Kvantitativno se izmene optičkih svojstava CVS filmova mogu okarakterisati nizom parametara: pomakom krive transparencije po osi talasnih dužina  $\Delta\lambda$  (sa odgovarajućom izmenom  $\Delta E$ ), veličinom relativne transparencije filma  $T/T_o$  ( $T_o$  - početna transparenca filma,  $T$  - transparenca koja se menja u procesu osvetljavanja), veličinom maksimalnog kontrasta, tj.  $K_{max} = T_o/T_{min}$  ili relativnog kontrasta koji se definije kao odnos koeficijentata transparencije neosvetljenog i osvetljenog delica filma ( $K = T_o/T$ ) /2, 62/.

Reverzibilnost zapisa na datom filmu može se oceniti kao odnos kontrasta u prvom i zapisima koji slede, tj.

$$R = K_i/K_t$$

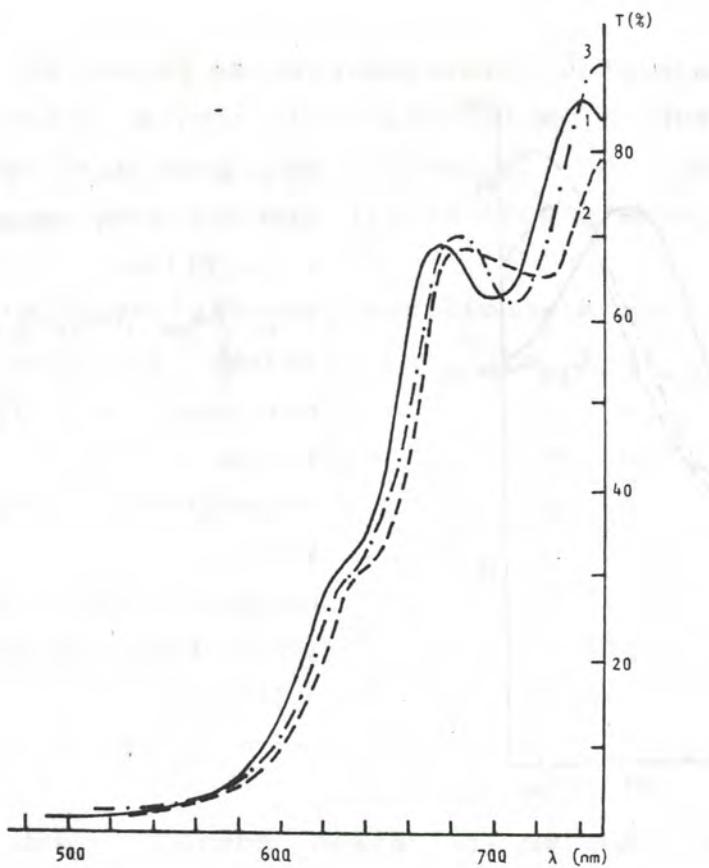
(10.3.1)

Neki od ovih parametara za seriju ispitivanih tankih filmova prikazani su u delu teksta koji sledi.

a) *Pomak apsorpcionog kraja*

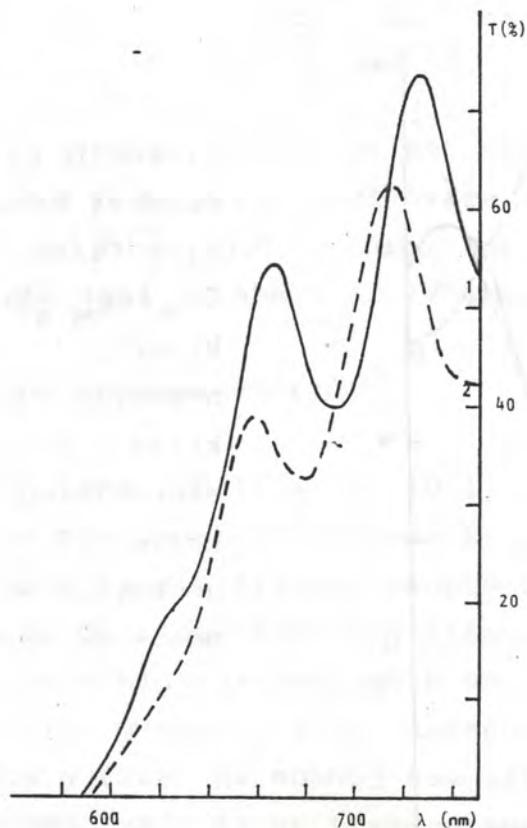
Spektralna zavisnost koeficijenta transparencije  $T$  tankih filmova merena je na spektrofotometru СФ-26 u intervalu talasnih dužina od 500 - 750 nm. Za referentni uzorak, kao i u drugim eksperimentalnim istraživanjima, korišćeno je staklo  $K = 8$  poznatog indeksa prelamanja.

Na slikama 10.10.1 - 10.10.4 prikazane su krive apsorpcione granice CVS filmova tipa  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54.7.5})_{1-x}$  neeksponiranih (kriva 1) i podvrgnutih uticaju intenzivnog laserkog snopa (kriva 2). Za uzorce čiji sastav odgovara  $x = 0, 10$  i  $15$  at% Cu, na istim slikama su date i spektralne karakteristike transparencije CVS filmova posle odgreva (krive 3). Odgrev filmova pri temperaturi bliskoj temperaturi razmekšavanja (za svaki od uzoraka ova kritična temperatura je odredjena metodama DTA i DDTA), u toku nekoliko minuta, dovodi takodje do pomaka krive transparencije, ali u suprotnom smeru od efekta eksponiranja. Međutim, to pomeranje po svojoj veličini nije identično sa "inicijalnim", te se spektralna karakteristika ne poklapa sa prvobitnom (kriva 1), već je odlikuje neki intermedijalni položaj. U ciklusima eksponiranja i odrevanja koji potom slede, dolazi u potpunosti do reverzibilnih izmena  $3 \rightarrow 2$  i  $2 \rightarrow 3$ , respektivno.



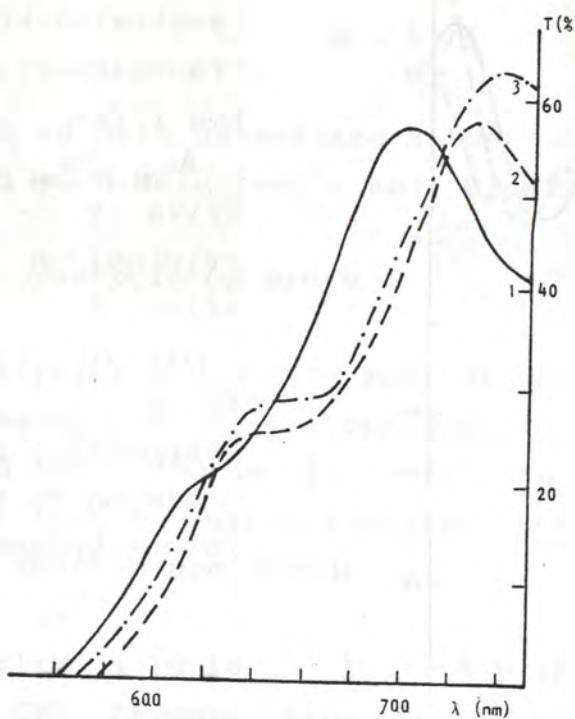
Slika 10.10.1.  
Spektralna kriva  
transparencije tan-  
kog filma

$\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$ :  
kriva 1 - sveže  
pripremljen film,  
kriva 2 - eks-  
ponirani film,  
kriva 3 - ne-  
eksponirani film  
zagrejan do tempe-  
rature brisanja

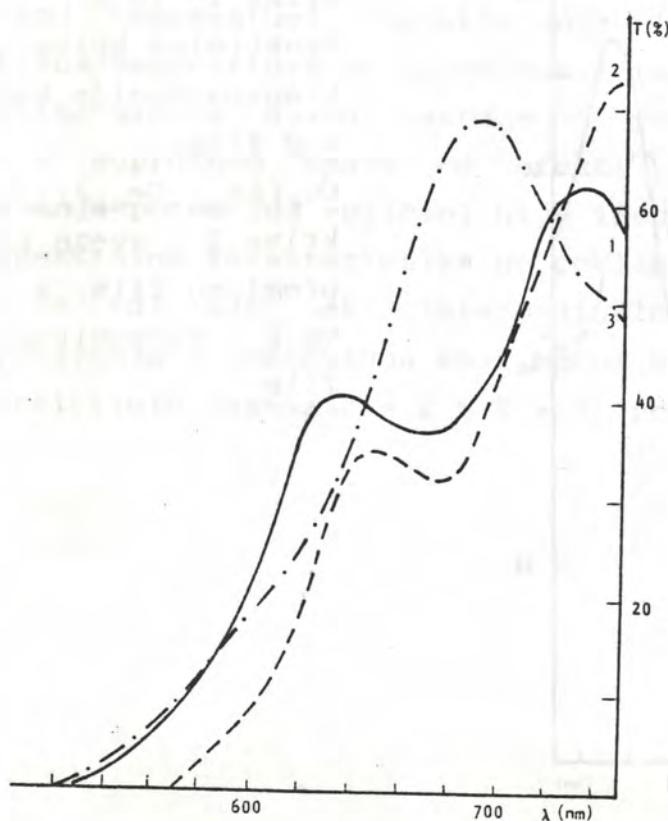


Slika 10.10.2.  
Spektralna kriva  
transparencije tan-  
kog filma

$\text{Cu}_5(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{95}$ :  
kriva 1 - sveže pri-  
premljen film, kri-  
va 2 - eksponirani  
film



Slika 10.10.3.  
Spektri transparente  
cije filma  
 $Cu_{10}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{90}$   
kriva 1 -  
neeksponirani film,  
kriva 2 -  
eksponirani film,  
kriva 3 -  
neeksponirani film  
posle termičke obrade



Slika 10.10.4.  
Spektri transparente  
cije filma  
 $Cu_{15}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{85}$   
kriva 1 -  
neeksponirani film,  
kriva 2 -  
eksponirani film,  
kriva 3 -  
neeksponirani film  
posle termičke obrade

Na osnovu eksperimentalnih podataka može se jasno uočiti pomeranje krivih transparencije u dugotalasnu oblast spektra nakon laserskog eksponiranja. U tabeli 10.IV su date kvantitativne karakteristike ovog efekta.

Tabela 10.IV. Pomak apsorpcionog kraja u zavisnosti od sastava filma  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$

Cu, at%	$\Delta\lambda$ (nm)	$\Delta E$ (eV)
0	8	0.026
5	12	0.032
10	15	0.052
15	27	0.093

Posebno treba naglasiti da na pomeranje interferencijonih traka sem izmena indeksa prelamanja utiču i izmene geometrijskih dimenzija filma, prema /105/:

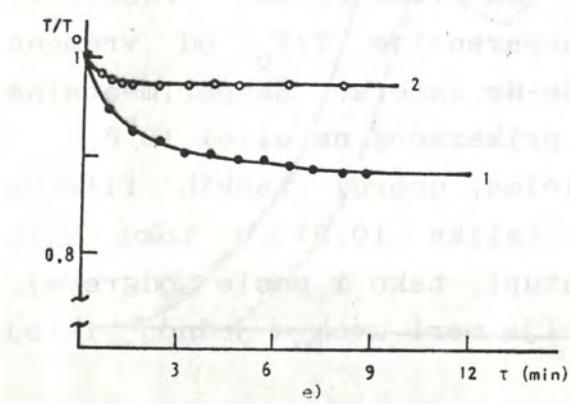
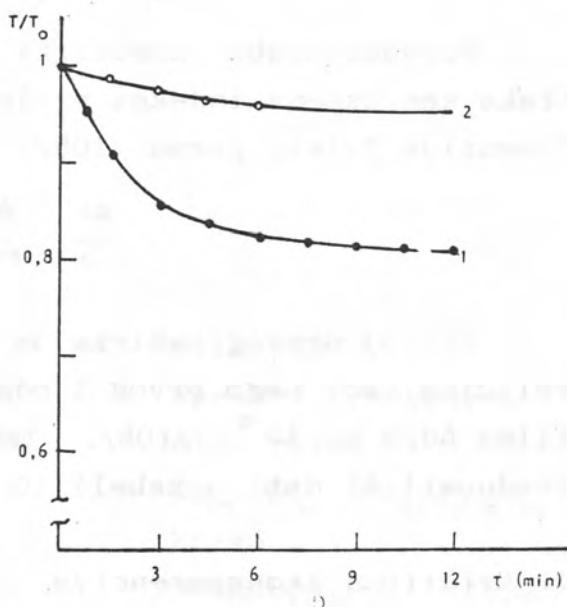
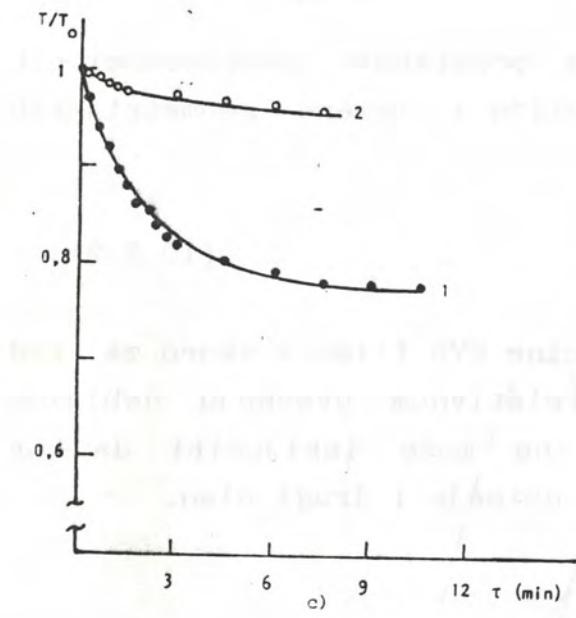
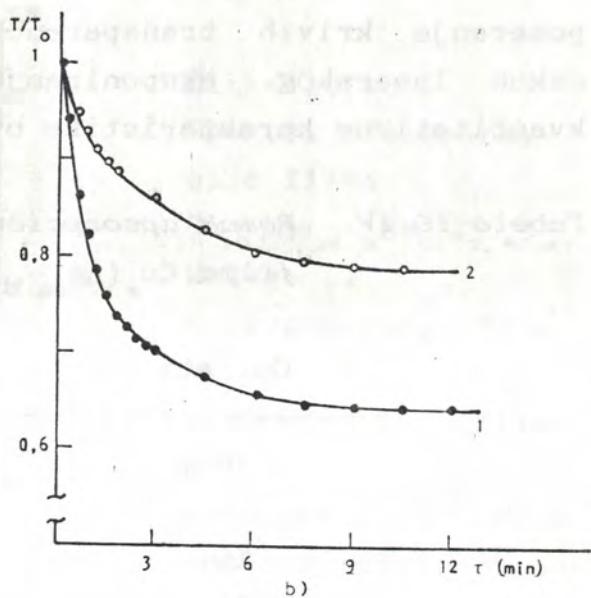
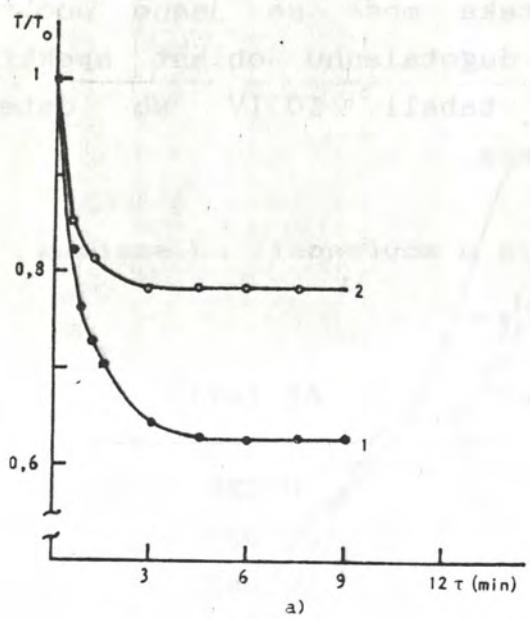
$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta d}{d} \quad (10.3.2)$$

Uticaj drugog sabirka je kod većine CVS filmova skoro za red veličine veći nego prvo i odgovara relativnom uvećanju debljine filma  $\Delta d/d \approx 10^{-5}$  /105/. Tako se ne može isključiti da na vrednosti  $\Delta E$  dati u tabeli 10.IV ima uticaja i drugi član.

#### b) Relativna transparenca

Na slikama 10.11.a - 10.11.e su ilustrovani rezultati ispitivanja zavisnosti relativne transparencije  $T/T_0$  od vremena osvetljavanja tankih filmova snopom He-Ne lasera. Eksperimentalne vrednosti su dobijene pomoću sistema prikazanog na slici 10.8.

U cilju dobijanja pouzdanih veličina, uzorci tankih filmova su se nalazili u specijalnom držaču (slika 10.9) u toku svih eksperimenata (kako na sobnoj temperaturi, tako i posle odgreva). To je obezbedjivalo da se transparenca meri uvek u jednoj istoj tački (deliću) filma.



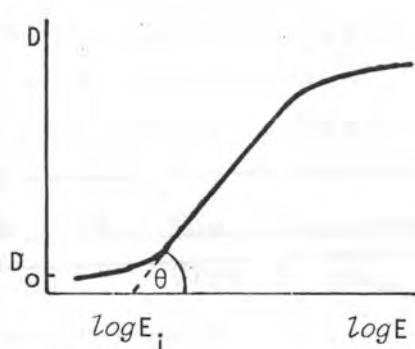
Slika 10.11. Krive zavisnosti relativne transparencije  $T/T_0$  od vremena osvetljavanja  $\tau$  za tanki film  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$ :  
a- $x=0$ , b- $x=5$ , c- $x=10$ , d- $x=15$ , e- $x=25$   
kriva 1-sveže pripremljen uzorak  
kriva 2-uzorak posle odgreva:

Vremenska karakteristika relativne transparencije se u svakom od narednih ciklusa (posle prvog odgreva) odlikuje krivama bliskim sa krivama označenim brojem 2 na slikama 10.11.a - 10.11.e, što ukazuje na izuzetnu reproducibilnost procesa zapis - brisanje.

Krive zavisnosti relativne transparencije od vremena omogućile su i da se proceni kvalitet ovih filmova sa aspekta fototehnike.

Poznato je naime, da se kao kvantitativna karakteristika sposobnosti fotomaterijala da ispolji detalje fotografije različite ekspozicije ( $E$ ) kroz njihove različite optičke gustine ( $D$ ) definiše koeficijent kontrasnosti ( $\gamma$ ) kao nagib tzv. karakteristične krive, odnosno njenog pravolinijskog dela (slika 10.12) /54, 68, 147/:

$$\gamma = \operatorname{tg} \theta = \frac{\Delta D}{\Delta \log E} \quad (10.3.3)$$

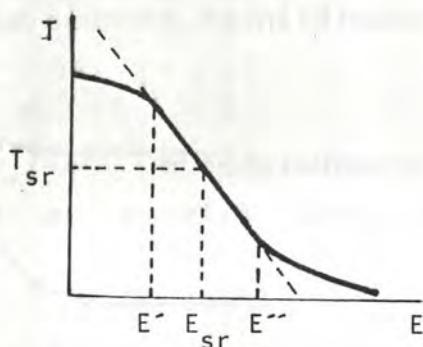


Slika 10.12. Karakteristična kriva fotomaterijala /147/.  $E$ -ekspozicija ( $E=I\tau$ , gde je  $I$ -intenzitet zračenja,  $\tau$ -vreme eksponiranja),  $D$ -optička gustoća ( $D=\log(1/t)$ , gde je  $t$  koefficijent transparencije razvijenog fotomaterijala),  $D_0$ -zaznjenje fotografskog fona,  $E_i$ -tačka fotografске inercije.

S druge strane, iz ugla posmatranja holografskih procesa uobičajeno je da se svojstva fotomaterijala predstavljaju preko krive zavisnosti amplitudne transparencije fotosloja ( $T = \sqrt{r}$ ) od ekspozicije (slika 10.13). Tada se u intervalu od  $E'$  do  $E''$  ta kriva može aproksimirati pravom:

$$T = T_0 + kI\tau \quad (10.3.4)$$

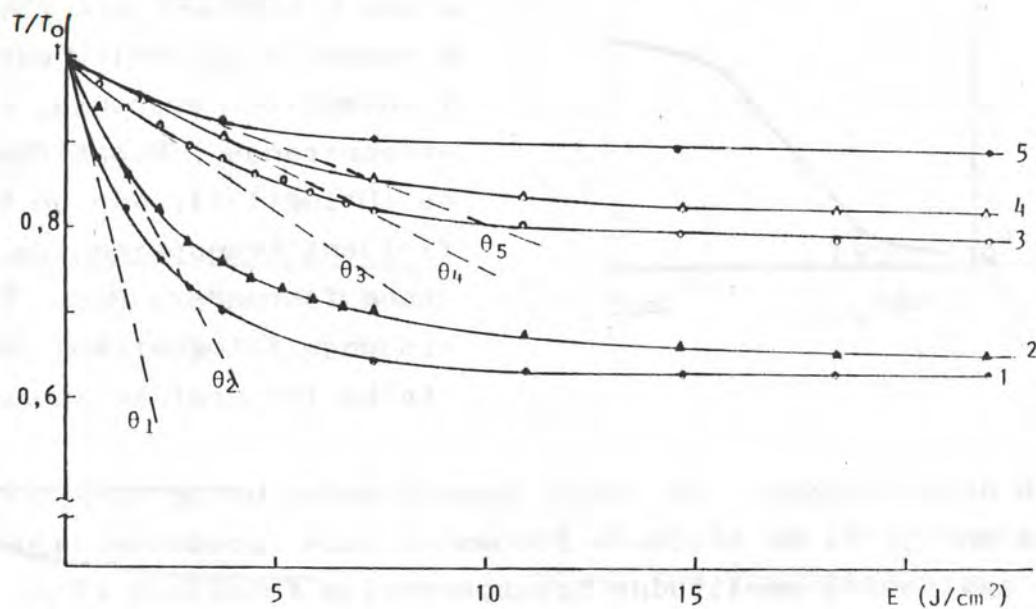
gde koeficijent  $k$  određuje nagib pravolinijskog dela (za negativan zapis je  $k < 0$ , dok  $k > 0$  ukazuje da se na materijalu može ostvariti pozitivan fotozapis /147/).



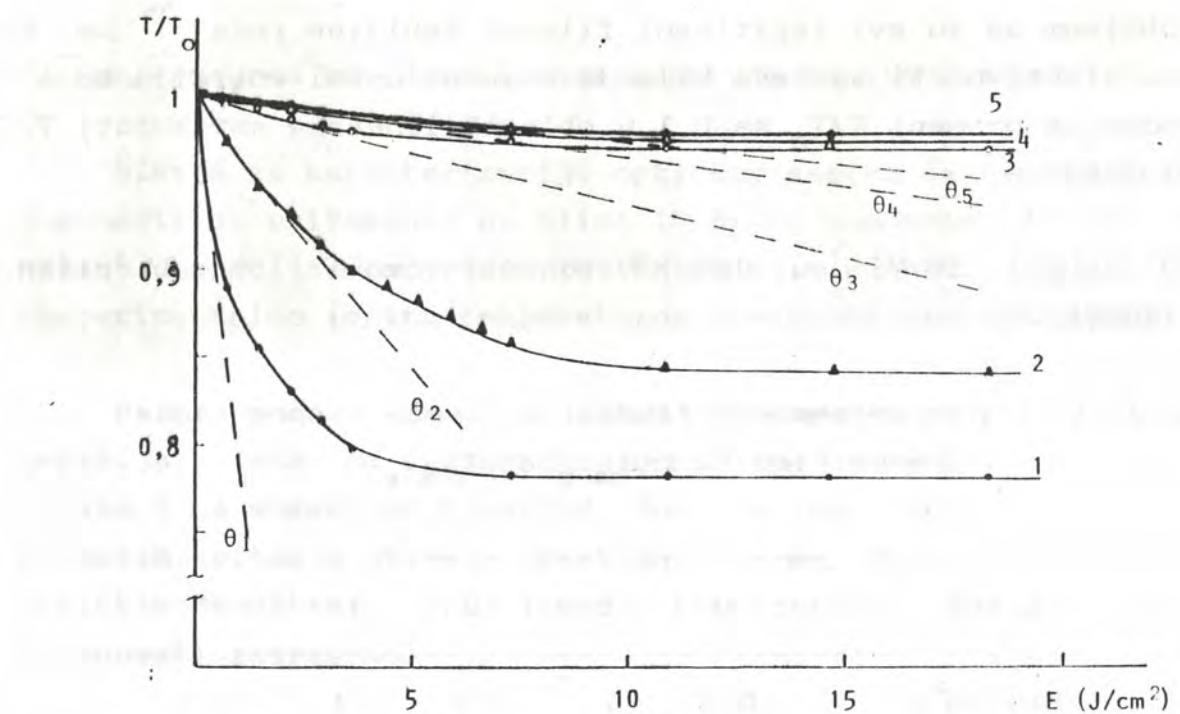
Slika 10.13. Zavisnost amplitudne transparencije fotomaterijala od ekspozicije /147/.

U saglasnosti sa ovim teorijskim postavkama sa ciljem da se procene fotografске karakteristike filmova ispitivanog sistema, analiziran je karakter zavisnosti relativne transparencije  $T/T_0$  od ekspozicije. Na osnovu eksperimentalno određenih veličina pokazanih na slikama 10.11.a - 10.11.e i činjenice da se radilo o izvoru zračenja poznatih karakteristika ( $p = 40 \text{ mW/cm}^2$ ), bilo je mogućno odrediti koeficijent  $k$ .

Slika 10.14.a ilustruje ovu zavisnost za sveže pripremljene filmove sistema  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$ , a 10.14.b za filmove posle termičkog tretmana.



Slika 10.14.a. Zavisnost relativne transparencije sveže pripremljenih filmova sistema  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$  od ekspozicije: kriva  $1-x=0$ , kriva  $2-x=5$ , kriva  $3-x=10$ , kriva  $4-x=15$ , kriva  $5-x=25$



Slika 10.14.b. Zavisnost relativne transparencije od ekspozicije za filmove posle termičkog brisanja informacije: kriva 1- $x=0$ , kriva 2- $x=5$ , kriva 3- $x=10$ , kriva 4- $x=15$  i kriva 5- $x=25$

Nagib pravolinijskog dela krivih prikazanih na slikama 10.14.a i 10.14.b kao karakteristika kontrasnosti filmova ispitivane serije, izražen je brojčano u tabeli 10.V.

Tabela 10.V. Koeficijent kontrasnosti filmova tipa  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$

uzorak	sveže pripremljen film	odgrejan film
	k	k
$As_{38.5}Se_{54}J_{7.5}$	-0.200	-0.192
$Cu_5(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{95}$	-0.095	-0.031
$Cu_{10}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{90}$	-0.036	-0.006
$Cu_{15}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{85}$	-0.025	-0.004
$Cu_{25}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{75}$	-0.020	-0.003

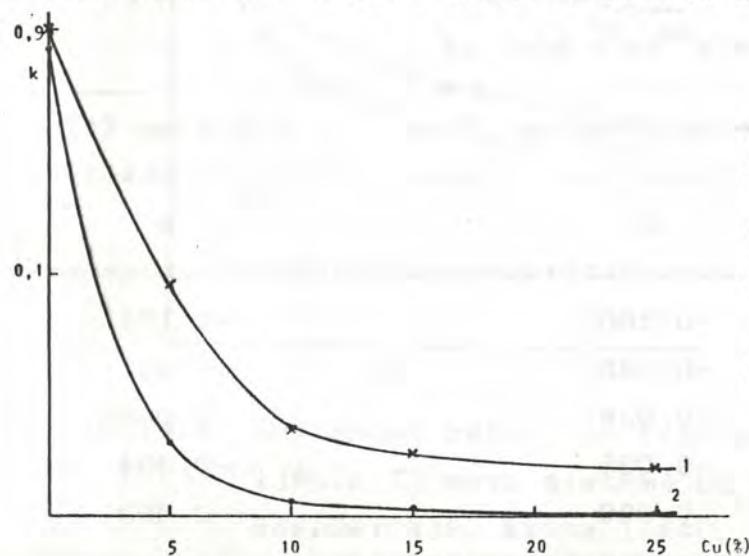
Obzirom da su svi ispitivani filmovi debljine reda  $1 \mu\text{m}$  za procenu efektivnosti sastava bilo je mogućno uzeti energiju koja je neophodna da promeni  $T/T_0$  za 0.1 u oblasti linearne zavisnosti  $T/T_0 = f(E)$  /201/.

U tabeli 10.VI su date vrednosti ovako karakterisane efektivnosti.

*Tabela 10.VI. Energetska efektivnost za sveže pripremljene filmove tipa  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54.5}\text{J}_{7.5})_{1-x}$*

x, at%	0	5	10	15	25
$E(\text{J/cm}^2)$	0.6	1	2.8	4	7.3

Očito je da energetska efektivnost zapisa i koeficijent kontrasnosti (slika 10.14.c) opada sa povećanjem sadržaja bakra u uzorku. Međutim, sa druge strane, povećanje sadržaja bakra povoljno utiče na reproducibilnost procesa zapis-brisanje. Polazeci od ovih činjenica, može se ukazati da je optimalizacija navedenih efekata u cilju razvijanja aplikativnih mogućnosti, vezanih za interval izmedju 3 i 8 at% sadržaja Cu. Kod ovakvih uzoraka se već postiže izvrsna reproducibilnost, a zadržan je solidan kontrast i prihvatljiva efektivnost.



Slika 10.14.c. Zavisnost koeficijenta kontrasnosti od koncentracije bakra  
kriva 1 - sveže pripremljeni film  
kriva 2 - odgrejan film

### c) Temperaturna zavisnost transparencije tankih filmova

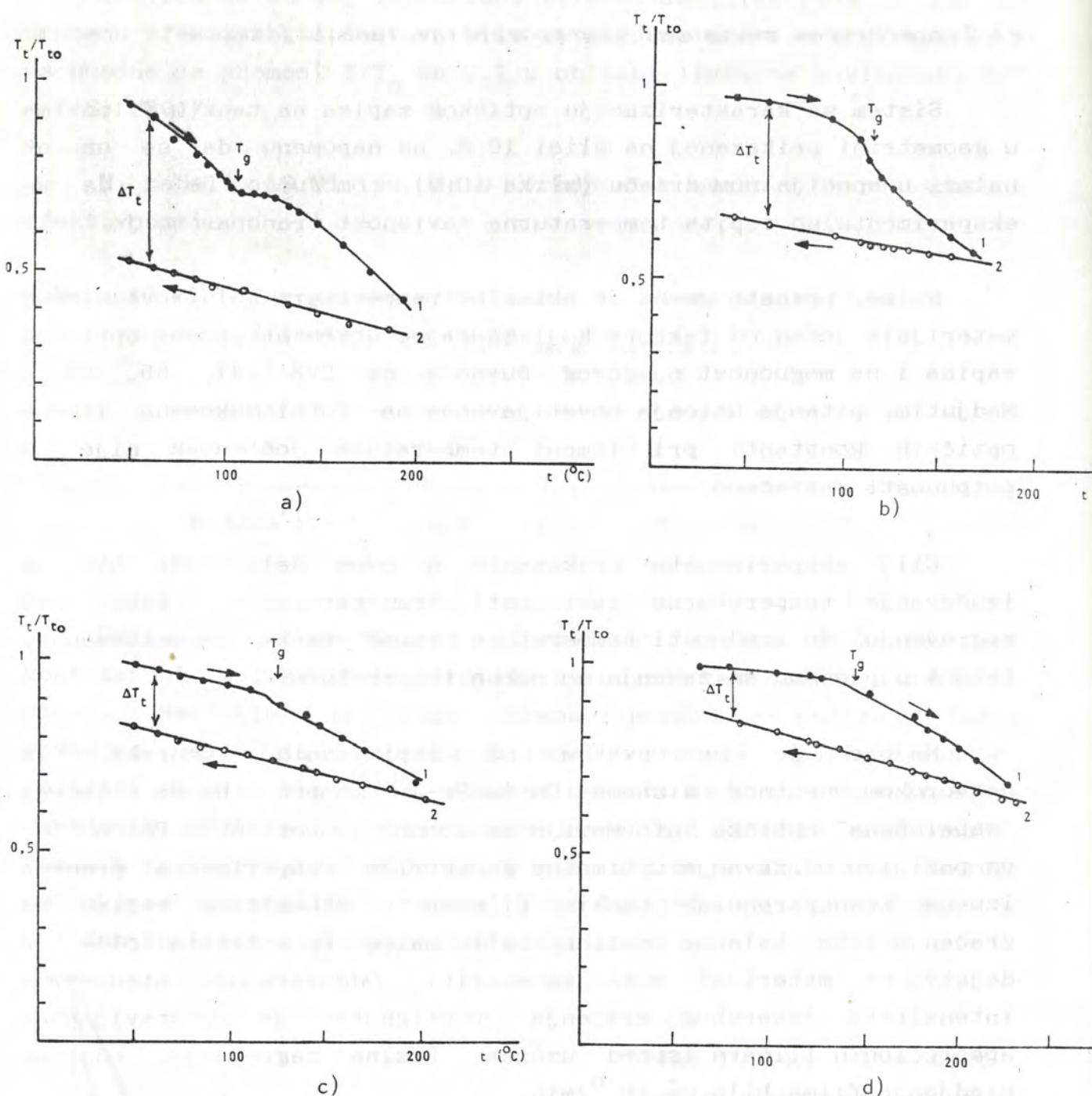
Sistem za karakterizaciju optičkog zapisa na tankim filmovima u geometriji prikazanoj na slici 10.8, uz napomenu da se uzorak nalazi u specijalnom držaču (slika 10.9), omogućio je i da se eksperimentalno ispita temperaturna zavisnost transparencije.

Naime, poznato je da je aktuelna temperatura poluprovodničkog materijala jedan od faktora koji značajno utiče na proces optičkog zapisa i na mogućnost njegovog čuvanja na CVS /47, 65, 93/. Međutim, pitanje uticaja osvetljavanja na fotoindukovane izmene optičkih konstanti pri izmeni temperature još uvek nije u potpunosti razrešeno.

Cilj eksperimenata prikazanih u ovom delu rada bio je izučavanje temperaturne zavisnosti transparencije, kako pri zagrevanju, do vrednosti temperatura iznad tačke razmekšavanja, tako i u procesu snižavanja do sobne temperature.

Najpre je na svakom od ispitivanih uzoraka iz četvorokomponentnog sistema Cu-As-Se-J snopom He-Ne lasera "zabeležena" optička informacija na sobnoj temperaturi. Potom je, uz pažljivo održavanje optimalne geometrije eksperimenta praćena izmena transparencije tankih filmova u dinamičkom režimu za zračenje iste talasne dužine, ali malog intenziteta čije se dejstvo na materijal može zanemariti. Odgovarajuća atenuacija intenziteta laserskog zračenja postignuta je postavljanjem apsorpcionih filtera ispred uzorka. Brzina zagrevanja, odnosno hladjenja filma bila je  $10^{\circ}/\text{min}$ .

Na slikama 10.15.a - 10.15.d prikazana je temperaturna zavisnost relativne transparencije  $T_t/T_{t_0}$ , gde je  $T_t$  transparenca tankog filma na temperaturi  $t^{\circ}$ , a  $T_{t_0}$  - na početnoj, u ovom slučaju, sobnoj temperaturi.



Slika 10.15. Temperaturna zavisnost transparencije tankog filma  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$ : a- $x=0$ , b- $x=10$ , c- $x=15$ , d- $x=25$  kriva 1-izmena transparencije pri povećavanju temperature; kriva 2-izmena transparencije pri snižavanju temperature

Dobijeni rezultati su omogućili da se proceni kako temperatura razmekšavanja  $T_g$ , tako i transparentna efektivnost optičkog zapisa. Naime, na temperaturi koja karakteriše proces razmekšavanja, očita je izmena nagiba krive  $T_t/T_{t_0} = f(t)$  u procesu zagrevanja uzorka. Vrednosti ovih temperatura prikazane su u tabeli 10.VII. U istoj tabeli date su i veličine  $\Delta T_t$  koje ukazuju na izmenu relativne transparencije zapisa na sobnoj temperaturi, pre i posle zagrevanja, kao merilo transparentne efektivnosti.

*Tabela 10.VII. Karakteristike temperaturne zavisnosti transparencije tankih filmova*

uzorak	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_t (\%)$
$\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$	106	39
$\text{Cu}_{10}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{90}$	114	32
$\text{Cu}_{15}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{85}$	124	17
$\text{Cu}_{25}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{75}$	145	14

Tendencija opadanja efektivnosti sa porastom koncentracije bakra, diskutovana u prethodnom poglavljiju, zadržala je svoj karakter i prema ovom kriterijumu.

### 10.3.2. Karakteristike amplitudno-faznog zapisa

#### a) Difrakciona efektivnost

Difrakciona efektivnost je parametar holografskog procesa koji karakteriše jačinu osvetljenja (luminozitet) nastale slike.

Ukoliko se govori o transparentnim hologramima, difrakciona efektivnost će biti određena odnosom intenziteta (kvadrata amplitude) svetlosti difraktovanog snopa prvog reda i ukupne svetlosti koja pada na hologram. Izražava se u relativnim

jedinicama ili procentualno, u odnosu na intenzitet upadnog snopa /2/.

Ova veličina zavisi kako od tipa holograma, tako i od karakteristika materijala za registrovanje slike i od uslova zapisa /147/. U tabeli 10.VIII date su maksimalno moguće vrednosti difrakcione efektivnosti holograma različitog tipa. Eksperimentalno su dostignute veličine bliske ovim vrednostima.

Tabela 10.VIII. Maksimalne vrednosti difrakcione efektivnosti holograma različitog tipa, h ŠXL /30/

tip holograma	transparentni		refleksioni	
	amplitudni	fazni	amplitudni	fazni
dvodimenzioni	6.25	33.9	6.25	100
trodimenzioni	3.7	100	7.2	100

Ova karakteristika holografskog procesa je funkcija velikog broja parametara. U opštem slučaju se izraz za difrakcionu efektivnost može napisati kao /16/:

$$\eta = f(E, I_p/I_r, \theta, \lambda, d, c) \quad (10.3.5)$$

gde je:  $E$  - ekspozicija

$I_p, I_r$  - intenzitet predmetnog i referentnog snopa laserskog zračenja

$2\theta$  - ugao izmedju predmetnog i reflektovanog snopa

$\lambda$  - talasna dužina na kojoj se izvodi zapis i čita hologram

$d$  - debljina filma

$c$  - faktor sastava i tehnologije dobijanja filma

Izbor optimalne debljine filma koja obezbedjuje maksimalnu difrakcionu efektivnost se javlja kao poseban i veoma interesantan problem. Naime, variranjem debljine filma može se izmeniti veličina fazne modulacije, apsorpcije i, konačno, difrakciona efektivnost koja se u slučaju amplitudno-faznog zapisa definiše kao /201/:

$$\eta = \eta_a + \eta_f \quad (10.3.6)$$

gde je  $\eta_a$  - amplitudna komponenta difrakcione efektivnosti, a  
 $\eta_f$  - fazna komponenta

Ovako posmatrana veličina, saglasno rezultatima datim u /100,201/, može se izraziti kao:

$$\eta = \exp\left(-\frac{2\alpha d}{\cos \varphi}\right) \left[ \operatorname{sh}^2\left(\frac{\Delta\alpha d}{2\cos\varphi}\right) + \sin^2\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos\varphi}\right) \right] \quad (10.3.7)$$

Ovde je:  $d$  - debljina filma ;  $\lambda$  - talasna dužina ;  
 $\alpha$  - srednja vrednost koeficijenta apsorpcije ;  
 $\Delta n$ ,  $\Delta\alpha$  - odgovarajuća veličina modulacije indeksa prelamanja i koeficijenta apsorpcije ;  $\varphi$  - ugao između vektora formiranog talasa u fotoosetljivoj sredini i ravni rešetke

U izrazu (10.3.7) množilac ispred zagrade je jednak koeficijentu transparentnosti rešetke, prvi sabirak u zagradi odgovara amplitudnoj komponenti, a drugi - faznoj komponenti difrakcione efektivnosti.

U radu /201/ su prikazani neki rezultati istraživanja optimizacije parametara halkogenidnih filmova gde je, između ostalog, pokazano da difrakciona efektivnost zavisi ne samo od sastava materijala nego da bitno zavisi i od geometrijskih parametara tankog filma. Utvrđeno je da povećavanje debljine do vrednosti  $d = 1 - 1.2 \mu\text{m}$  dovodi do povećavanja osetljivosti As-Se filma na svetlost i povećanja amplitudne i fazne komponente difrakcione efektivnosti, dok za  $d > 1.2 \mu\text{m}$  naglo opada

transparentnost amplitudno-fazne rešetke, što saglasno (10.3.7) utiče na smanjivanje n.

#### b) Određivanje parametara amplitudno-faznog zapisa

Pogodnim izborom parametara registrujuće sredine (efektivna debljina uzorka, sastav, tehnologija dobijanja filma), optimizacija holografskog zapisa može da se svede na problem režima zapisa. U tom slučaju karakteristike holograma se opisuju nešto jednostavnijim izrazima. Na primer, zavisnost definisana jednačinom (10.3.5) postaje /16/:

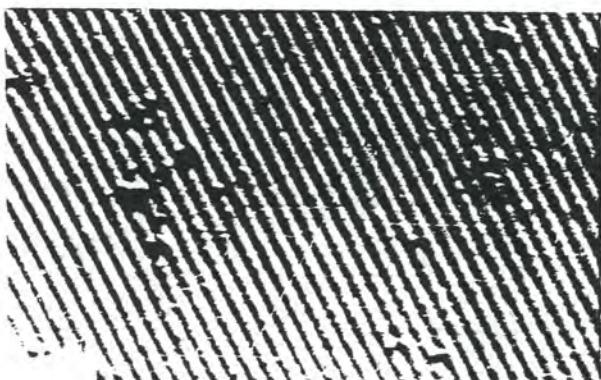
$$\eta = f'(E, I_p/I_r, \theta, \lambda) \quad (10.3.8)$$

Da bi se formirao hologram neophodno je koherentan laserski snop razdeliti na dva dela, pri čemu se kao referentni snop, po pravilu, koriste nemodulisani talasi sa sfernim ili ravnim talasnim frontom /30/. Ukoliko su oba zraka absolutno koherentna, interferenciona slika će se formirati u celokupnom prostoru u kome se ti snopovi prekrivaju. Ako se u ovu oblast postavi fotoosetljivi materijal pretrpeće odredjene hemijske ili fizičke izmene kao posledicu delovanja svetlosne energije. Posle završetka eksponiranja i odgovarajuće obrade fotomaterijala kojom se te izmene transformišu u variranje optičke透parencije, dobija se hologram.

Najčešće se intenzitet interferencione slike koja se formira prostim nemodulisanim ravnim ili sfernim talasima predstavlja u vidu trodimenzione konturne karte. Konturne površine na takvoj karti odgovaraju zonama maksimalnog intenziteta svetlosti za koje je ispunjen uslov  $\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi n$  u izrazu (6.5.2). Ukoliko se u oblast interferencije postavi tanak fotoosetljiv film i na odgovarajući način ostvari eksponiranje, na filmu će biti registrovane linije preseka tih konturnih površi sa ravni emulzije.

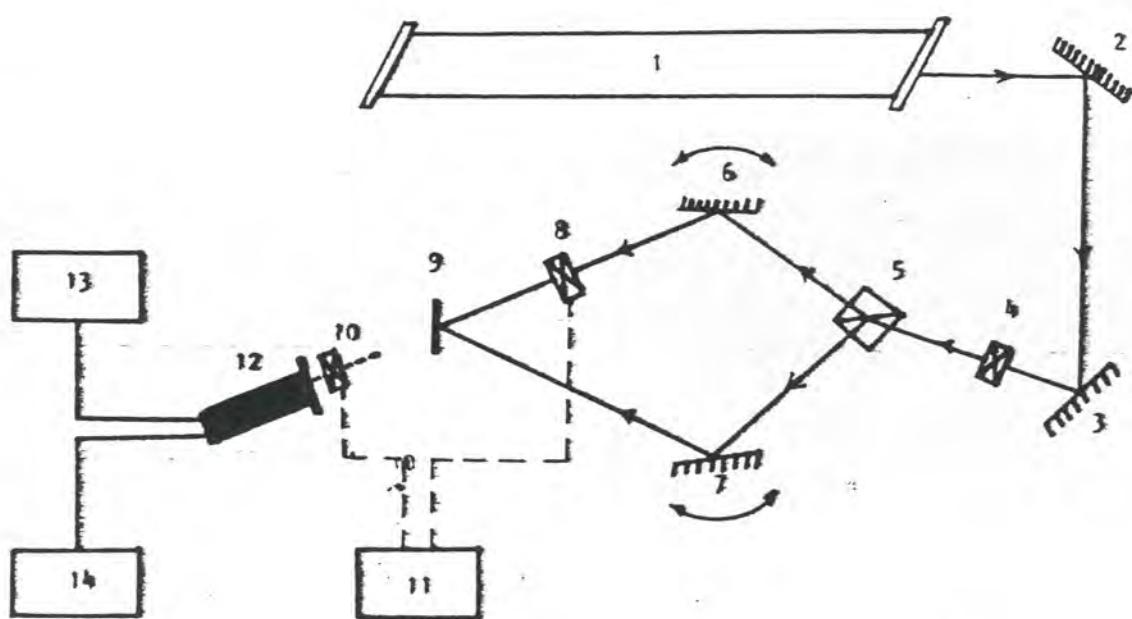
Na slici 10.16 prikazana je fotografija uvećanog delica holograma dobijenog ovakvim postupkom na filmu  $As_{38.5}Se_{54}J_{7.5}$ .

koji poseduje svojstva slična karakteristikama dvodimenzione difrakcione rešetke.



Slika 10.16. Fotografija uvećanog delica holograma na filmu  $\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5}$

Na uzorcima tankih filmova iz sistema  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$  elementarni hologrami su zapisivani pomocu aparature sa dva snopa čija je šema prikazana na slici 10.17. Koherentno zračenje helijum - neonskog lasera ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ,  $P = 40 \text{ mW/cm}^2$ ) razdvojeno je na dva snopa (odnos intenziteta je  $2 : 1$ ) pomocu fotometrijske "kocke" (ova se kocka sastoji od dveju pravougaonih prizmi spojenih po hipotenuznim stranama), a interferencija tih laserskih snopova registrovana je u vidu holograma ili interferograma na halkogenidnom staklu. Istovremeno se svaki od snopova javlja u ulozi snopa koji rekonstruiše difrakcionu rešetku formiranu u procesu eksponiranja.



Slika 10.17. Osnovna postavka aparature za izučavanje amplitudno-faznih karakteristika na CVS filmovima: 1-generator inicijalnog zračenja (He-Ne laser), 2,3,6,7-ogledala, 4,8,10-zatvarač (prekidač svetlosnih impulsa), 5-fotometrijska kocka, 9-uzorak (CVS film), 11-komutativni preklopnik, 12-fotomultiplikator, 13-izvor visokog napona, 14-sistem za registraciju izlaznog signala

Prostorna frekvencija zapisa iznosila je  $\nu = 10^3$  linija/mm. Citanje holograma vršeno je na istoj talasnoj dužini.

Kao rezultat eksperimenta dobijene su dinamičke krive izmene intenziteta k-tog reda difraktovanog zračenja u zavisnosti od vremena ekspozicije. Obzirom da je difrakciona efektivnost proporcionalna merenim vrednostima intenziteta, a kako je intenzitet upadnog snopa na CVS film konstantna veličina, to znači da je praktično ovim merena difrakciona efektivnost u procesu registrovanja interferencione strukture.

Merenja su vršena na uzorcima debljine 1 - 2  $\mu\text{m}$  što je optimalna vrednost koja obezbeđuje maksimalnu difrakcionu efektivnost /201/.

Ocena da se hologrami mogu svrstati u tanke (dvodimenzione), izvedena je iz formule /100, 126/:

$$d_{\min} = \frac{\lambda n}{4 \sin^2 \theta} \quad (10.3.9)$$

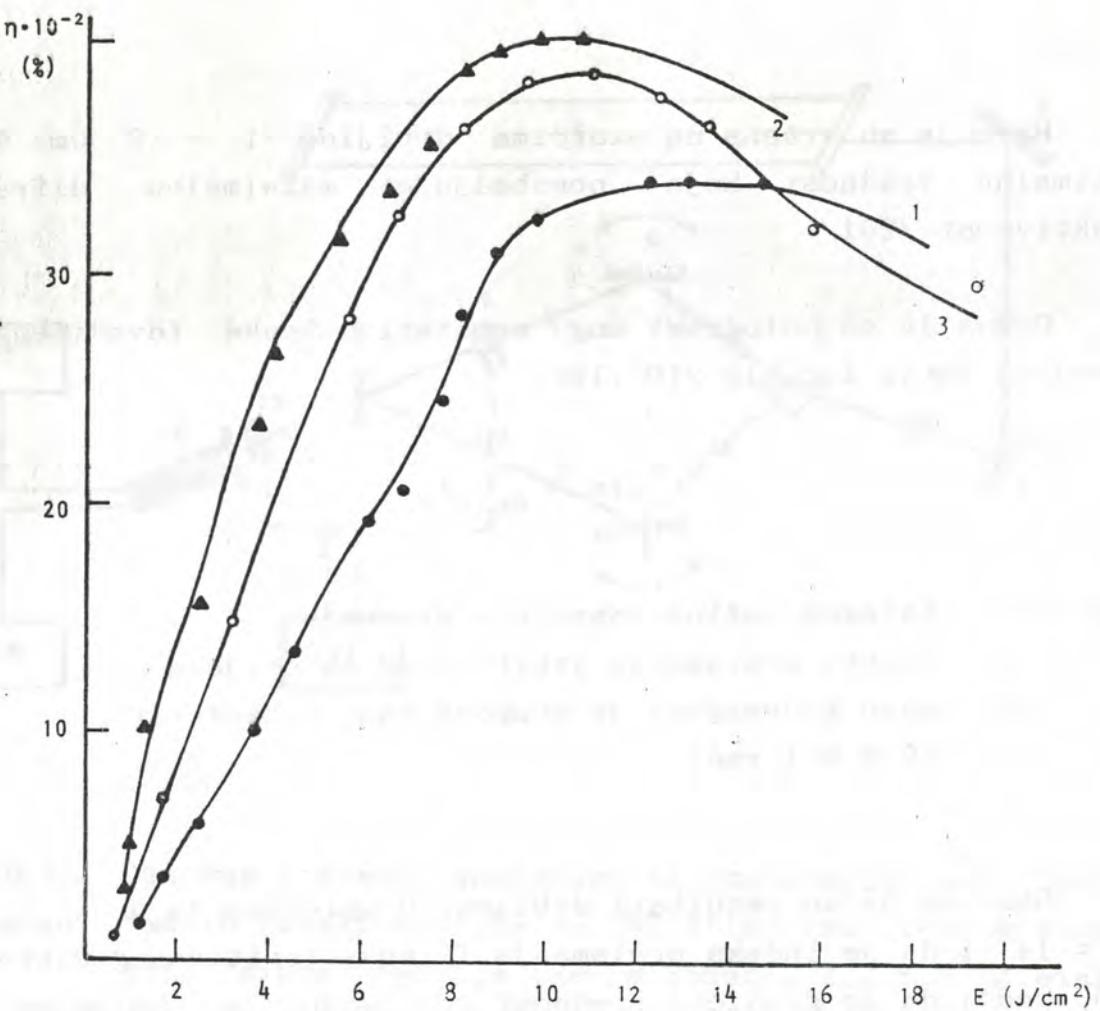
gde je  $\lambda$  - talasna dužina laserskog zračenja

$n$  - indeks prelamanja ispitivanog materijala

$2\theta$  - ugao konvergencije snopova koji interferiraju  
( $\theta \cong 0.1$  rad)

Obzirom da su rezultati dobijeni u uslovima da je  $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $2\theta = 14^\circ$  i da je indeks prelamanja filmova ispitivanog sistema oko 2.5, znači da je granična vrednost pri kojoj se hologrami mogu smatrati dvodimenzionim  $d_{\min} \cong 25 \mu\text{m}$ . Kako je debljina filmova na kojima su vršeni eksperimenti za red veličine manja od ove granične vrednosti, može se sa sigurnošću govoriti da su u našim uslovima ostvareni hologrami navedenih karakteristika.

Na slici 10.18 predstavljena je zavisnost difrakcione efektivnosti od ekspozicije za uzorke sa 0; 5 i 10 at%Cu.



Slika 10.18. Kinetičke krive izmene difrakcione efektivnosti za dvodimenzione holograme na halkogenidnim uzorcima tipa  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{1-x}$ : kriva 1- $x=0$ , kriva 2- $x=5$ , kriva 3- $x=10$ .

Može se uočiti da se maksimalna vrednost difrakcione efektivnosti dobija pri relativno maloj ekspoziciji ( $E \sim 10 \text{ J/cm}^2$ ) u odnosu na analogne sisteme /119/.

Treba istaći da izmena ove veličine sa promenom koncentracije bakra za 5, 10 i 0 at% nema logičan redosled. Najverovatnije da je to posledica nepouzdanosti u određivanju debljine uzorka koja bitno utiče na funkciju  $\eta$ .

Rezultati takođe ukazuju da posle dostignutog maksimuma,

difrakciona efektivnost opada. To je, verovatno, posledica preeksponiranja filma (tj. smanjenja kontrasta izmedju linija u difrakcionaloj rešetci).

Na kraju treba napomenuti da bi put za ostvarivanje većih vrednosti difrakcione efektivnosti na filmovima ovakvih sistema u datom režimu zapisa i čitanja bio smanjivanje gubitaka na refleksiju. Na ovakav zaključak ukazuje relacija koja povezuje difrakcionalu efektivnost sa holografskom osetljivošću na svetlost ( $S$ ), ekspozicijom i kontrastom interferentnih traka ( $V$ ) /30/.

$$\sqrt{\eta} = SEV$$

(10.3.10)

jer je  $V = 2\sqrt{R}/(R+1)$ , gde je  $R$  odnos intenziteta referentnog i predmetnog snopa. Takodje se može očekivati povećanje ovog parametra i pri čitanju u oblasti većih talasnih dužina, gde je transparentnost holograma velika pa bi, saglasno izrazu (10.3.7), preovladavala fazna komponenta difrakcione efektivnosti /166, 201/.

## 11. ZAKLJUČAK

Uvodjenjem bakra u sastav pseudobinarnog sistema  $\text{As}_2\text{Se}_3-\text{AsJ}_3$  formira se amorfni poluprovodnički presek tipa  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54.5}\text{J}_{7.5})_{1-x}$  četvorokomponentnog sistema Cu-As-Se-J. Odgovarajućim tehnološkim postupkom moguće je dobiti amorfne uzorke u dovoljno širokoj oblasti faznog dijagrama, kako u formi masivnih stakala, tako i u obliku tankih filmova.

Dobijeni uzorci imaju relativno visoku hemijsku stabilnost, standardna mehanička svojstva za ovaj tip materijala i spadaju u klasu visokoomskih poluprovodnika. Variranjem koncentracije elemenata moguće je u određenim intervalima dobijati materijale unapred zadatih vrednosti mikrotvrdoće i širine zabranjene zone.

Rendgenskim ispitivanjem sistema pri termičkom tretiranju jednoznačno je identifikovano prisustvo fragmenata:  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ ,  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuJ}$ ,  $\text{AsSe}$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AsSeJ}$ ,  $\text{AsJ}_3$ , elementarni Se,  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuO}$ . U toku termičkog tretmana uzorci prolaze kroz fazu razmekšavanja i višestruke kristalizacije, dok na oko  $400^\circ\text{C}$  počinju procesi složenih dekompozicija koji se završavaju na preko  $650^\circ\text{C}$  stvaranjem stabilnih bakrovinih oksida. Složenost strukturnog sastava ima za rezultat da se pri svim sadržajima bakra ne očuvava linearost između porasta koncentracije i vrednosti nekih fizičkih veličina. Istovremeno strukturne osobine tankog filma nisu u potpunosti podudarne sa masivnim uzorcima odgovarajućeg sastava.

Pokazalo se da ovi materijali počev od kratkotalasne granice koju imaju u crvenom delu vidljive oblasti, održavaju透parenciju sve do dalekog IC područja, odnosno do  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

U funkciji od koncentracije elemenata vrednost indeksa prelamanja varira od 2.67 do 3.00, uz standardan oblik disperzije zavisnosti.

Uvodjenje bakra u sistem As-Se-J smanjuje efikasnost i kontrasnost fotozapisa na tankim filmovima, ali povoljno utiče na reproducibilnost ciklusa zapis-brisanje. Brisanje optičke informacije se uspešno realizuje kratkotrajnim termičkim tretmanom na temperaturi nešto ispod tačke razmekšavanja.

## 12. LITERATURA

1. Айо Л. Г., Кокорина В. Ф., Оптико-механ. пром., 3 (1961) 431; 6(1961) 48; 2 (1963) 36
2. Алимбарашили Н. А., Бродзели М. И., Гильтельс А. М., Деканозишвили Г. Г., Елигулашвили И. А., Махарадзе Т. Н. - "Новые материалы для оптической записи информации", Мецниереба, Тбилиси, (1983)
3. Agarwal S.C., Phys. Rev. B., 7, 2 (1973) 685
4. Anderson P.W., Phys. Rev., 109 (1958) 1492
5. Anderson P.W., Phys. Rev. Lett., 34, 15 (1975) 953
6. Andrade E.N., Phil. Mag., 17, 497 (1934) 698
7. Аллен А. А. - Химия стекла, Химия, Ленинград (1970),
8. Banyai L. - "Theorie de conductibilite electrique des semiconducteurs" - In: "Physique des semiconducteurs". Ed. M. Hulin. Paris, (1964), 417-419
9. Баран Н. Ю., Герасименко В. С., Довгошей Н. И., Фирцак Ю. Ю., Лукша О. В., УФЖ, 23, 2 (1978) 338
10. Bergmann L., Schaffer Cl. - "Lehrbuch der Experimentalphysik", Bd. III, Optik, Atomphysik, 1 Teil, Wellenoptik, W. De Gruyter (ed.), Berlin, (1962)
11. Berkes J.S., Ing S.W., Hillegas W.Y., J. Appl. Phys, 42, 12 (1971) 2908
12. Bishop S.G., Strom U., Taylor P.C., Phys. Rev. Lett., 34, 22 (1975) 1346
13. Блецкан Д. И., Копинец И. Ф., Миголинец И. М., Протас И. М., Челур Д. В. - Сб. "Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников", Ужгород, (1972), с. 69-71
14. Бокин П. Я. - "Механические свойства силикатных стекол", Наука, Москва (1970)
15. Борец А. Н., "Исследование инфракрасного поглощения некоторых ромбических полупроводников", Автореф. дис. канд. физ-мат. наук, Киев, (1966)
16. Борец А. Н., Химинец В. В., Туряница И. Д., Кикинешвили А. А., Семак Д. Г. - "Сложные стеклообразные халькогалогениды", Вища школа, Львов, (1987)

17. Борисова З. У. - "Химия стеклообразных полупроводников", ЛГУ, Ленинград, (1972),
18. Борисова З. У. - "Халькогенидные полупроводниковые стекла", Изд.-во. ЛУ, Ленинград, (1983),
19. Brodsky M.H., Carlsson D., Connel G.A.N., Davis E.A., Fischer R., Hayes T.M., Kramer B., Le Comber P.G., Lukovsky G., Nagels P., Solomon J., Spear W.E., Weaire D.L., Wronski C.R. - "Amorphous Semiconductors", Springer-Verlag Berlin-Hidelberg-New York, (1979)
20. Brückner R., J. Non-cryst. Sol., 5, (1971) 281
21. Bullett D.W., Phys. Rev. B, 14 (1976) 1683
22. Бузин В. В., Литвичко С. В., Пистолкорс В. А., УЖХ, 35 (1969) 987
23. Chantry G.W., Anderson S., Gebbic H.A., Spectrochim. Acta, 20 (1964) 1223
24. Chern G.C., Lauks I., Thin Solid Films, 123 (1985) 289
25. Chittick R.C., Alexander J.H., Sterling H.R., J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 77
26. Clark A.H., Phys. Rev., 154 (1967) 750
27. Cohen M.H., Fritzsche H., Ovshinsky S.R., Phys. Rev. Lett, 22 (1969) 1065
28. Cohen M.H., J. Non-cryst. Sol., 4, (1970) 391
29. Cohen M.H., J. Non-cryst. Sol., 2, (1970) 432
30. Collier R.J., Burckhardt Ch.B., Lin L.H. - "Optical Holography", Academic Press, New York-London (1971)
31. Corb B.W., Wei W.D., Averbach B.L., J. Non-cryst. Sol., 53 (1982) 29
32. Черемухин Г. С., Кириенко Б. В., Гурдин Е. К., Оптико-механ. пром., 6 (1976) 13
33. Чернов А. П. Дембовский С. А., Кириленко И. А. Неорг. матер., 6,2 (1970) 262
34. Daniel M.F., Leadbetter A.I., Wight A.C., J. Non-cryst. Sol., 32, 1-3 (1979) 281
35. Davis E.A., Mott N.F., Phil. Mag., 22, 179 (1970) 903
36. Дембовский С. А., ЖНХ 22, 12 (1977) 3187
37. Дембовский С. А., Лужная Н. П., ЖНХ, 9,9 (1964) 660

38. De Neufville J.P., Moss S.C., Ovshinsky S.R., *J. Non-cryst. Sol.*, 13 (1973/74) 191
39. Denton E.P., Rawson, H., Stanworth Y.E., *Nature (London)*, 172 (1954) 1030
40. Державин С.Н., Иванов А.В., Касымова С.С., Миликов Е.М. - "Микротвердость хрупких оптических материалов", Фан УзССР, Ташкент, (1983)
41. Добош М.В., Физическая электроника, Львов, 16 (1978) 92
42. Дойников Л.И., Ильинская О.В., Борисова З.У., *ЖПХ*, 37 (1964) 1217
43. Dominguez M., Vazquez J., Villares P., Jimenez-Garay R., *J. Phys. Chem. Solids*, 52, 4 (1991) 567
44. Dow J.D., Redfield D., *Phys. Rev.*, B1 (1970) 3358
45. Drost H.- "Plasmachemie", Akademie-Verlag, Berlin, (1978)
46. Егорова Е.А., Кокорина В.Ф., Оптико-механ. пром, 1 (1963) 265
47. Есаян Ю.В., Акопов Р.В., Татевосян Н.Ц., Еганиян М.Ж., Письма в ЖТФ, 1,15 (1975) 728
48. Faraday M., *Phil. Trans.*, 147(1857) 145
49. Feltz A.- "Amorphe und glasartige anorganische festkörper", Akademie-Verlag, Berlin, (1983)
50. Feltz A., Kaps Ch., *Thin Solid Films*, 70, 117 (1980) 175
51. Flaschen S.S., Pearson A.D., Northover W.R., *J. Amer. Cer. Soc.*, 42 (1959) 450; 43 (1960) 274
52. Frerichs R., *Phys Rev.*, 78 (1950) 643
53. Fritzche H.- "Elektronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors", P.G. Le Comber, J. Mort, Academic Press, London, (1973)
54. \* \* \* "Фотокинотехника", энциклопедия, Гл. ред. Е.А. Иофис, Советская Энциклопедия, Москва (1981)
55. Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т., ЖТФ, 25 (1955) 984; ЖТФ, 28 (1958) 1922
56. Greaves G.N., Elliot S.R., Davis E.A., *Adv. phys.*, 28 (1979) 49
57. Губанов А.И., *ФТТ*, 4, 10 (1962) 2873
58. Губанов А.И., *ФТП*, 6, 7 (1972) 1378
59. Губанов А.И. - "Квантово-электронная теория аморфных проводников", М.-Л., Изд-во АН СССР, (1963)

60. Губанов А.И., ЖЭТФ, 28,2 (1955) 401  
 61. Губанов А.И., Доклады АН СССР, 159,1 (1964) 46  
 62. Gurevich S.B., Ilyaschenko N.N., Kolomietz B.T., Lybin V.M., Shilo V.P., Phys. Stat. Sol. (a), 26 (1974) k127  
 63. Гутенев М.С., ФХС, 14,6 (1988) 874  
 64. Gutzow I., Avramov I., J. Non-cryst. Sol., 16 (1974) 128; Thin Solid Films, 85 (1981) 203  
 65. Hamada A., Saito M., Kikuchi M., Solid Stat. Comm., 11,10 (1972) 1409  
 66. Hamanaka H., Tanaka K., Matsuda A., Iizima S., Solid Stat. Comm., 19,6 (1976) 499  
 67. Хансен М., Андерко К. - "Структура двойных сплавов", Москва, (1962)  
 68. Harrison G.R., Lord R.C., Loofbourrow J.R. -"Praktična spektroskopija", Naučna knjiga, Beograd, (1962)  
 69. Hartke J.L., Regensburger P.J., Phys. Rev., 139 (1965) A970  
 70. Hass G., Franccombe M.H., Hoffman R.W. -"Physics of thin films", Vol. 7, Academic Press, New York-London, (1973)  
 71. Heavens O.S. - "Thin film physics", Methuen, London, (1970)  
 72. Heitmann W., Appl. Optics, 14 (1975) 3047; 15 (1976) 256  
 73. \* \* \* "Hemijsko-tehnološki priručnik - fizičkohemijiske metode" - Rad, Beograd (1985)  
 74. Henicke H.W., Vaupel H., Glastechn. Ber., 45, 8 (1972) 349  
 75. Hilton A.R., J. Non-cryst. Sol., 2 (1970) 26  
 76. Hilton A.R., Jones C.E., Brau M., Phys. Chem. Glass, 7,4 (1966) 105  
 77. Hilton A.R., Brau M. Infrared Phys, 3,2 (1963) 69  
 78. Hilton A.R., Glass Ind., 48 (1967) 550  
 79. Hilton A.R., Jones C.E., Appl. Optics, 9,9 (1967) 1513  
 80. Химинец О.В., Пуга Н.П., Химинец В.В., Росола И.И., Пуга Г.Д., ЖПС, 28,4 (1978) 700  
 81. Химинец В.В., Пинзеник В.П., Куценко Я.П. - "Стекла в системы Ge-As-S-J", Ужгород (1980)

82. Химинец В. В., Квантовая электроника, 23 (1982) 64  
 83. Химинец В. В., Туряница И. Д., Пинзеник К. И., Химинец О. В.,  
     ЖПХ, 50, 1 (1977) 55  
 84. Химинец В. В., Квантовая электроника, 25 (1983) 63  
 85. Химинец В. В. - "Особенности стеклообразования и свойства стекол  
     в четверных халькогалогенидных системах  $M^I$ -As-B $^{VI}$ -J,"  
     Сб.: "Сложные полупроводники", Ужгород, (1981), с. 107-120  
 86. Hollahan J.R., Bell A.T. - "Technique and Application of Plasma  
     Chemistry", Wiley, New York, (1974)  
 87. Holland L, Elektronic Components, (1970) s.11  
 88. Хворостенко А. С., Кириленко В. В., Попов Б. И., Дембовский  
     С. А., Никитина В. К., Лужная Н. П., Изв. АН СССР, Неорган.  
     материалы, 8, 1 (1972) 73  
 89. Иоффе А. Ф. -"Прогресс полупроводников"-В. кн. "Юбилейный  
     сборник посвященный 30-летию Великой Октябрьской  
     социалистической революции", Т. 1, М.-Л., (1947) с. 305-309  
 90. Jackson K.A. -"Nucleation Phenomena", Amer. Chem. Soc,  
     Washington, (1966)  
 91. Johnson A.G., Scholes S.R., Simpson H.E., J. Amer.Cer. Soc., 33  
     (1950) 144  
 92. Kaps Ch., Dissertation A., Univ. Jena, (1978)  
 93. Карнатовский В. Е., Наливайко В. И., Цукерман В. Г., Квантовая  
     электроника, 3, 1 (1976) 219  
 94. Kastner M., Adler D., Fritzsche H., Phys. Rev. Lett., 37, 21  
     (1976) 1504  
 95. Kastner M., Phys. Rev. Lett., 28, 6 (1972) 355  
 96. Kastner M. J., Non-cryst. Sol., 35/36, 2 (1980) 807  
 97. Kauzmann W., Chem. Rev., 43 (1948) 219  
 98. Кикинешвили А. А., Семак Д. Г., Письма ЖТФ, 1, 6, (1975) 269  
 99. Klement W., Willens R.H., Duwez D., Nature (London), 187  
     (1960) 869  
 100. Kogelnik H., Bell. Syst. Techn., 48, 9 (1969) 2909  
 101. Koenig H.R., Maissel L.I., IBM J. Res. Dev., 14 (1970) 168  
 102. Kolimiec B. T., Phys. Stat. Sol., 7 (1964) 359  
 103. Коломиец Б. Т., Лангратова С. С., Любин В. М., Шило В. П., ФТТ,  
     21, 4 (1979) 1020

104. Коломиец Б. Т., Лантратова С. С., Любин В. М., Пух В. П., Тагирджанов М. А., ФТТ, 18, 4, (1976) 1189
105. Коломиец Б. Т., Мазец Т. Ф., Павлов С. К., ФТИ, 12, 8 (1978) 1590
106. Коломиец Б. Т., Любин В. М., Шило В. П., ФХС, 4, 3 (1978) 351
107. Королев Б. И. -"Основы вакуумной техники", Энергия, Москва-Ленинград, (1964)
108. Kortüm G. -"Reflexion spectroskopie", Springer-Verlag, Berlin (1969)
109. Костылев С. А., Шкут В. А. - "Электронное переключение в аморфных полупроводниках", Наукова думка, Киев, (1978)
110. Košek F., Tauc J., Czech. J. Phys., B20 (1970) 94
111. Козлов В. М., Изв. АН СССР, сер. физика, 41, 5 (1977) 1021
112. Krause J. T., Kurkjian C. R., Pinnow D. A., Sagety E. S., Appl. Phys. Lett., 17, 9 (1970) 367
113. Lademan S., Bienenstock A., Liang K. S., Solar Energy Mater., 8, 1-3 (1982) 15
114. Langmuir I., Proc. Roy. Soc. Ser. A, 170 (1939) 1
115. Le Blanc M., Sachse H., Phys. Z., 32 (1931) 887
116. Liang K. S., Bienenstock A., Bates C. W., Phys. Rev. B, 10, 4 (1974) 1528
117. Ligero R. A., Vazquez J., Villares P., Jimenez-Garay R., J. Mater. Sci., 22 (1987) 4357
118. Lukic S. R., "Elektronski spektri i kristalna struktura hidratnih izomera kompleksa Cu(II)-nitrata sa S-metrlitio-semikarbazonom salicilaldehida", Magistarski rad, Beograd, (1987)
119. Lukic S. R., Petrović D. M., Turyanitsa I. I., Khiminets O. V., J. Matter. Sci., (u stampi)
120. Lukic S. R., Petrović A. F., Petrović D. M., YU-Fizika, 21 (1989) 211
121. Lukic S. R., Petrović A. F., Khiminets V. V., Petrović D. M., Zbornik radova PMF, Serija fizika, 16 (1986) 1
122. Madan A., Shaw M. P. -"The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors", Academic Press, Inc. San Diego-London, (1988)
123. Maissel L. I., Glang R. - "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill Book Company, (1970)

124. Malinovsky V.K., Zhdanov V.G., J. Non-cryst. Sol. 51, 1 (1982) 31
125. Мамедов С.Б., Михайлов М.Д., Борисова З.У., Яковчук О.А., Вестник ЛГУ, 10 (1983) 54
126. Мандросов В.И., Пик Е.И., Соболев Г.А., Опт. и спектр., 34, 6 (1973) 1198
127. Manika I., Teteris J., Phys. Stat. Sol. (a), 80 (1983) K121
128. Manika I., Teteris J., J. Non-cryst. Sol., 90 (1987) 505
129. McTaggert F.K.- "Plasma Chemistry in Electrical Discharges", Elsevier, New York, (1967)
130. Михайлов В.Н., Орлова Г.М., Дойников Л.И., ЖПХ, 44, 5 (1971) 1152
131. Михайлов В.Н. -"Физико-химические свойства стекол As-Se(S,Te)-J", Авт. дис. канд. физ-мат. наук, Ленинград, (1973)
132. Mikkelsen J.C., Galeener F.L., J. Non-cryst. Sol., 37 (1980) 71
133. Moss T.S.- "Optical Properties of Semiconductors", Butterworth Publ. Ltd., (1959)
134. Mott N.F., Davis E.A.-"Electron Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford, (1979)
135. Mott N.F., Adv. Phys., 16 (1967) 49
136. Мотт Н. - "Электроны в неупорядоченных структурах", Мир, Москва, (1969)
137. Mott N.F., Allgaier P.S., Phys. stat. Sol., 21, 61 (1967) 343
138. Mott N.F., Davis E.A., Street R.A., Phil. Mag., 31, 5 (1975) 961
139. Munir Z.A., Fuke L.M., Kay E., J. Non-cryst. Sol., 12, 3 (1973) 435
140. Мюллер Р.Л. - "Химия твердого тела", ЛГУ, Ленинград, (1965)
141. Мюллер Р.Л., Орлова Г.М., Тимофеева В.Н., Терновая Т.И., Вести. ЛГУ, Физика и химия, 22, 4 (1962) 146
142. Мюллер Р.Л., Изв. АН СССР, Физика, 28, 8 (1964) 1279
143. Myers M.B., Felty E.F., Mater. Res. Bull., 2, 7 (1967) 535
144. Немилов С.В., Теганцев Д.К., ФХС, 7, 2 (1981) 195
145. Орлова Г.М., Тихомирова Л.И., ЖОХ, 35 (1965) 1336

146. Орлова Г. М., Алимбарашили Н. А., Кожина И. И., Дорогокупцева А. П., ЖПХ, 45, 11 (1972) 2385
147. Островский Ю. И., Бутусов М. М., Островская Г. В. - "Голографическая интерферометрия", Наука, Москва, (1977)
148. Ovshinsky S.R., Proc. of the VI Int. conf. on amorphous and liquid semiconductors, Leningrad, (1976), 426-436
149. Ovshinsky S.R. - Symmetrical Current-Controlling Device, USA patent 3271581, (1966)
150. Owen A.E., Contemp. Phys., 11, 227 (1970) 257
151. Petrović D.M., Lukić S.R., Avramov M.I., Khiminets V.V., J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 290
152. Petrović D.M., Lukić S.R., Petrović A.F., Proc. XV International Congress on glass Leninigrad 1989, vol. 2b, Nauka, Leningrad, (1989), 364-367
153. \* \* \* "Полупроводниковые стекла сложного состава", Проспект ВДНХ СССР, Ужгород, УГУ, (1975)
154. Попов А. И., Михалев Н. И., Сб. докл. межд. конф. "Аморфные полупроводники - 82," Бухарест, (1982) 208-210
155. \* \* \* : Powder Difraction File, Hanawalt Method, Inorganic, Pennsylvania, (1976)
156. Redfield D., Phys. Rev., 130 (1963) 916
157. Росола И. И., Цигика В. В., Добош М. В., Аврамов М. И., Петрович Д. М., Химинец В. В., УФЖ, 32, 12 (1987) 1814
158. Росола И. И., Аврамов М. И., Петрович Д. М., Химинец В. В., Zbornik radova konferencije "Non-crystalline semiconductors -89", Uzhgorod, (1989) 125-127
159. Розенберг Г. В. - "Оптика тонкослойных покрытий", Физматгиз, (1958)
160. Розенков С. Б., Болотов А. М., Бычков Е. А., Власов Ю. Г., ФХС, 14, 4 (1988) 514
161. Ruske E., Phys. Stat. Sol. (a), 35, 2 (1976) 477
162. Savage J.A., Nielsen S., Phys. Chem. Glass., 6, 1 (1965) 90
163. Саван Я., Кожина И. И., Борисова З. У., Вестн. ЛГУ, Физика и химия, 10, 2 (1967) 141
164. Саван Я., Кожина И. И., Орлова Г. М., Биндер Х., Изв. АН СССР Неорган. материалы, 5, 3 (1969) 492

165. Sears F.W. - "Optika", Naučna knjiga, Beograd, (1963)
166. Семак Д. Г., Кикинеши А. А., Туряница И. И., ЖНПФИК, 22 (1977) 138
167. Семак Д. Г., Кикинеши А. А., Михалько И. П., ФХС, 2,5 (1976) 457
168. Семак Д. Г., Михалько И. П., Микла В. И., Стефанович В. А., Высочанский Ю. М., УФЖ, 29,3 (1984) 366
169. Скрышевски А. Ф. - "Структурный анализ жидкостей и аморфных тел", Высшая школа, Москва, (1980)
170. Сливка В. Ю. Высочанская Ю. М., Микла В. И. - "Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников", Ужгород, (1981), 179-180
171. Слюсарев Г. Г., Опт. и спектр. б,2 (1959) 211
172. Smith G.P., Glass Technol., 20 (1979) 149
173. Smith R.A. - "Semiconductors", Cambridge University Press, Cambridge, (1978)
174. Соколов И. А., Борисова З. У., ФХС, 11,3 (1985) 304
175. Sterling H.F., Swann R.C.G., Solid state Electron, 8 (1965) 653
176. Street R.A., Searle T.M., Austin I.G., Phil. Mag., 30,5 (1974) 1181
177. Street R.A., Mott N.F., Phys. Rev. Lett., 35, 22 (1975) 1293
178. Street R.A., Phys. Rev. B, 17,10 (1978) 3984
179. Strnad Z., Douglas R.W., Phys. Chem. Glass, 14 (1973) 33
180. Stuart P.R., Vacuum, 19 (1969) 507
181. Stuke J., J. Non-cryst, Sol., 4 (1970) 1
182. Шелопут Д. В., Глушков В. Ф., Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 9,7 (1973) 1149
183. Школьников Е. В., Вестник ЛГУ, 4 (1965) 115
184. Tanaka K., J. Non-cryst. Sol., 59/60 (1983) 925
185. Tanaka K., Odajima A., J. Non-cryst. Sol. 46 (1981) 259
186. Tanaka K., Odajima A., Solid Stat. Comm., 43 (1982) 361
187. Tanaka K., Kasanuki Y., Odajima A., Thin Solid Films, 117 (1984) 251
188. Tanaka K., Thin Solid Films, 66 (1980) 271

189. Tauc J. - "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, (1974)
190. Teteris J., Phys. Stat. Sol. (a), 83 (1984) K47
191. Thilo E., Wieker W., Stade H., Z. anorg. allg. Chem., 340 (1965) 261
192. Toth L., Kazakova L.P., J. Non-cryst Sol., 90 (1987) 429
193. Toyozama Y., Prog. theor. Phys. Suppl., 12 (1959) 111; Prog. theor. Phys., 22 (1959) 455
194. Treacy D., Taylor P.C.-"Optical Properties of Highly Transparent Solids", S.S. Mitra, B. Bendow (eds.), Plenum Publ. Corp., (1975)
195. Treacy D.J., Strom U., Klein P.B., J. Non-cryst. Sol., 35/36, 2 (1980) 1035
196. Turnbull D., Contemp. Phys., 10 (1969) 473
197. Туряница И.Д., Семак Д.Г., Кикинеши А.А., Химинец В.В., Туряница И.И., ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 20, 5 (1975) 592
198. Туряница И.И., Спасюк И.П., Химинец В.В., Семрад Е.Е., Тезисы докл. II. Респ. Совещ., Ужгород, УГУ, (1975), 134-136
199. Туряница И.И., Кикинеши А.А., Семак Д.Г., УФЖ, 24, 4 (1979) 534
200. Туряница И.И., "Исследование оптической записи на слоях халькогенидов мышьяка", Авт. дис. канд. физ-мат. наук, Киев, (1982)
201. Туряница И.И., Семак Д.Г., Кикинеши А.А., ЖНиПФИК, 5 (1979) 339
202. Туряница И.И., Кикинеши А.А., Семак Д.Г., Туряница И.Д., Изв. ВУЗов СССР, Физика, 7 (1975) 139
203. Угай Я. А. - "Введение в химию полупроводников", Высшая школа, Москва (1975)
204. Уханов Ю.И. - "Оптические свойства полупроводников", Наука, Москва, (1977)
205. Uhlmann D.R., J. Non-cryst. Sol., 7 (1972) 337
206. \* \* \* : Uputstvo za HTK-10, High-temperature attachment for x-ray diffractometer, PAAR
207. \* \* \* : Uputstvo za upotrebu "Spiegelmonochromator SPM-2", Veb Carl Zeiss-Jena, (1961)
208. Urbach F., Phys. Rev., 92 (1953) 1324

- 16 209. Виноградова Г. З. - "Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах", Наука, Москва (1984)
- 16 210. Власов В. И., Семак Д. Г., Чепур Д. В., Изв. ВУЗов, сер. физика, 12, 1 (1978) 48
- 16 211. Власов В. И., Кикинеши А. А., Семак Д. Г., ЖНПКИФ, АН СССР, 2 (1976) 139
- 16 212. Захаров В. П., Герасименко В. С., Шеремет Г. П., Письма в ЖЭТФ, 17, 9 (1973) 488
- 17 213. Зубань В. А., Борец А. Н., УФЖ, 19, 2 (1974) 331
214. Wemple S.H., Phys. Rev. B, 7 (1973) 3767
- 171 215. Wieker W., Z. anorg. allg. Chem., 360 (1968) 307
- 172 216. Wieker W., Hoebbel D., Z. anorg. allg. Chem., 366 (1969) 139
- 173
- 174
- 175
- 176
- 177
- 178
- 179
- 180.
- 181.
- 182.
- 183.
- 184.
- 185.
- 186.
- 187.
- 188.

